THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Michel MAYEN

SUJET - ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA POLYMERISATION ET DE LA COPOLYMERISATION CATIONIQUES DE DIVERS METHOXY-STYRENES.

Soutenue le 14 Décembre 1971

MM. C. CAULLET,	Professeur	Président
P. DUHAMEL,	Professeur	Examinateurs
E. MARECHAL,	Maître de Conférences	Examinateurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Michel MAYEN

SUJET - ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA POLYMERISATION ET DE LA COPOLYMERISATION CATIONIQUES DE DIVERS METHOXY-STYRENES.

Soutenue le 14 Décembre 1971

MM. C. CAULLET,	Professeur	Président
P. DUHAMEL,	Professeur	Examinateurs
E. MARECHAL,	Maître de Conférences	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Professeur Caullet qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je remercie Monsieur le Professeur Duhamel d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Darrigo, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen pour m'avoir permis de réaliser cette étude dans les laboratoires de son école.

Je remercie Monsieur Maréchal, Maître de Conférences, sous la direction de qui a été réalisée cette thèse, de la sollicitude bienveillante dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie Monsieur Jean-Pierre Tortai pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans l'étude quantique des monomères.

INTRODUCTION

Depuis que N.P. Zapevalova et M.M. Koton (1) avaient isolé le diméthoxy-3,4 styrène, le diméthoxy-2,5 styrène et le triméthoxy-2,3,4 styrène, aucune étude du comportement de ces monomères vis-à-vis des amorceurs cationiques n'avait été faite. Aucune autre synthèse des méthoxy-styrènes n'avait été faite, à l'exception de celle des monométhoxystyrènes.

D'autre part, l'étude de l'amorçage des méthoxy-indènes par Tortai (2) avait montré l'existence de complexes formés entre les acides de Lewis amorceurs et les bases constituées par les fonctions méthoxy des monomères. Nous avons approfondi l'étude de ce phénomène.

Nous nous sommes également proposés de comparer les résultats de l'étude quantique de ces monomères avec la réactivité déduite des déterminations expérimentales.

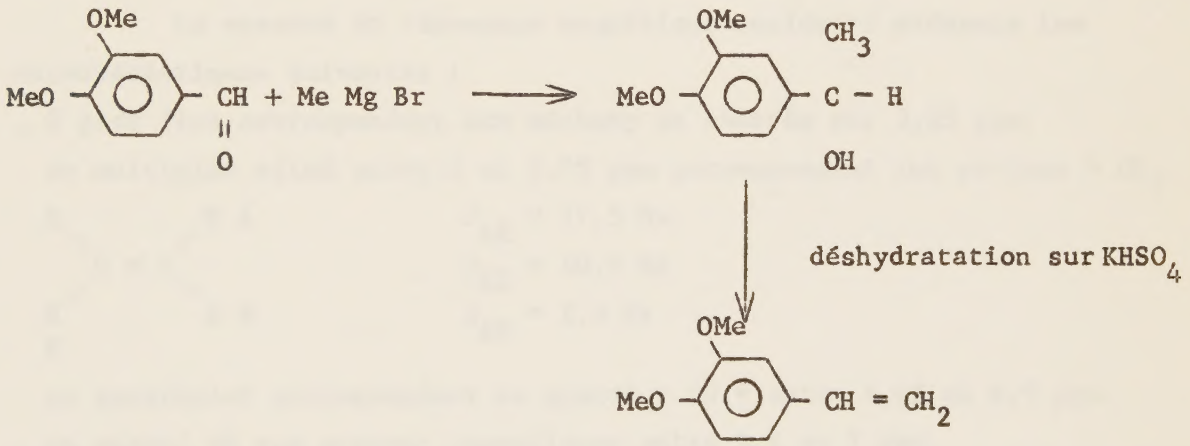
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0015

P R E M I E R E   P A R T I E : PREPARATION DES MONOMERES

I - SYNTHESE DU DIMETHOXY-3,4 STYRENE

Ce composé a déjà été préparé par N.P. Zapevalova et M.M. Koton (1). Ces auteurs partent du diméthoxy-3,4 benzaldéhyde sur lequel ils font agir le bromure de méthyl-magnésium pour obtenir, après hydrolyse, le diméthoxy-3,4 phényl-1 éthanol. Cet alcool est déshydraté sur hydrogénosulfate de potassium pour donner le diméthoxy-3,4 styrène. Nous avons suivi pour l'essentiel le procédé de synthèse décrit ci-dessous :



A - Préparation du diméthoxy-3,4 phényl-1 éthanol

A l'usage du bromure de méthylmagnésium, nous avons préféré l'emploi de l'iodure de méthylmagnésium, qui est d'un maniement plus commode. Les groupements méthoxy étant fragiles en milieu acide fort, nous avons mené l'hydrolyse en milieu chlorure d'ammonium saturé. L'alcool se déshydrate partiellement à la distillation et il est difficile par conséquent de l'obtenir pur. Par ailleurs, son bas point de fusion rend difficile une recristallisation. L'obtention de ce produit dans un état

de grande pureté n'étant pas essentiel pour ce qui suit, nous avons traité directement, dans la réaction suivante, le produit brut provenant de la condensation magnésienne.

B - Préparation du diméthoxy-3,4 styrène

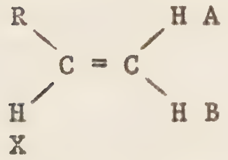
Les conditions de déshydratation doivent être suffisamment dures pour que l'on obtienne le styrène et non l'éther-oxyde. Des essais ont été faits avec le sulfate de magnésium anhydre qui ont donné principalement de l'éther-oxyde. Même dans les conditions les plus dures (hydrogénosulfate de potassium fondu), il se forme toujours environ 50 % d'éther-oxyde lors de la déshydratation.

Rendement en diméthoxy-3,4 styrène calculé par rapport à l'aldéhyde : 20 %.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les caractéristiques suivantes :

. 2 pics fins correspondant aux méthoxy et centrés sur 3,85 ppm.

. un multiplet situé entre 5 et 5,75 ppm correspondant aux protons = CH_2.



J_{AX} = 17,5 Hz
J_{BX} = 10,5 Hz
J_{AB} = 1,3 Hz

. un quadruplet correspondant au proton — CH = entre 6,42 et 6,9 ppm.

. un massif dû aux protons aromatiques entre 6,8 et 7 ppm.

On relève sur le spectre d'absorption infra-rouge les bandes suivantes :

. V (C — H) du groupe méthoxy ν = 2840 cm^{-1}.

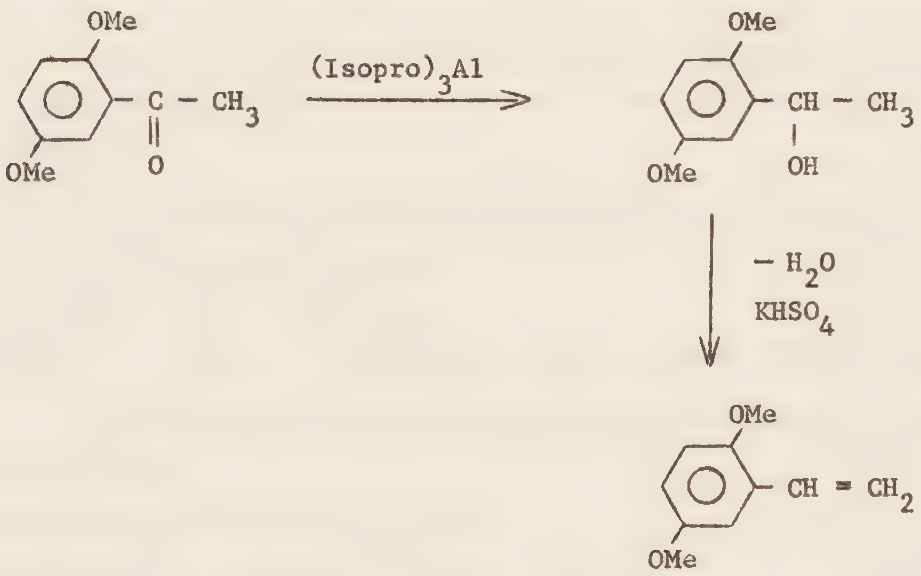
. vibration du — CH = (déformation hors du plan) ν = 1000 cm^{-1}.

. vibration du = CH_2 (déformation hors du plan) ν = 900 cm^{-1}.

. V (C — O) du groupe méthoxy ν = 1260 cm^{-1}.

II - SYNTHESE DU DIMETHOXY-2,5 STYRENE

Ce composé a été préparé par N.P. Zapevalova et M.M. Koton (1). Ils réduisaient la diméthoxy-2,5 acétophénone en diméthoxy-2,5 phényl-1 éthanol par l'isopropylaluminium. Cet alcool était déshydraté sur hydrogénosulfate de potassium pour donner le diméthoxy-2,5 styrène.



Nous avons réduit la diméthoxy-2,5 acétophénone par l'hydrure mixte d'aluminium et de lithium. Le diméthoxy-2,5 phényl-1 éthanol ainsi obtenu a été déshydraté en diméthoxy-2,5 styrène sur sulfate acide de potassium fondu.

A - Préparation du diméthoxy-2,5 phényl-1 éthanol

La réduction est effectuée dans l'éther sec.

Le spectre infra-rouge du produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

. un pic dû au groupement OH applati entre 3200 et 3500 cm^{-1}.

. un pic caractéristique de la vibration V (C — H) des groupes méthoxy à 2840 cm^{-1}.

On relève sur le spectre de résonance magnétique nucléaire les pics suivants :

. un doublet dû au groupe méthyl à 1,33 et 1,46 ppm.

. un pic légèrement applati dû au proton alcoolique à 3,3 ppm.

. deux pics très rapprochés dûs aux méthoxy centrés sur 3,7 ppm.

. un quadruplet dû au proton en 1 de l'alcool entre 4,9 et 5,2 ppm.

. un massif dû aux protons aromatiques entre 6,7 et 7 ppm.

B - Préparation du diméthoxy-2,5 styrène

L'alcool précédent est déshydraté par petites quantités (10 à 20 g.) sur hydrogénosulfate de potassium fondu puis distillé avec ou sans hydroquinone.

Sur le spectre infra-rouge, on note les pics suivants :

. 2840 cm^{-1} : groupement méthoxy.

. 1630 cm^{-1} : V (C = C) conjugué.

. 1000 cm^{-1} et 900 cm^{-1} : groupement vinyle (vibration hors du plan).

Sur le spectre de résonance magnétique nucléaire, on relève les pics suivants :

. pics méthoxy centrés sur 3,8 ppm.

. un doublet dû au proton A à 5,5 et 5,9 ppm.

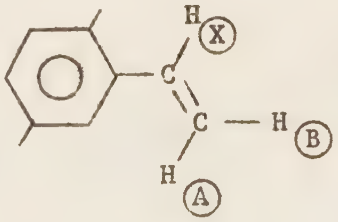
. un doublet dû au proton B à 5,2 et 5,35 ppm.

. les pics dûs au proton X sont noyés dans le massif inexploitable des protons aromatiques entre 6,8 et 7,3 ppm.

J_{AX} = 18 Hz

J_{BX} = 11 Hz

J_{AB} = 1,5 Hz

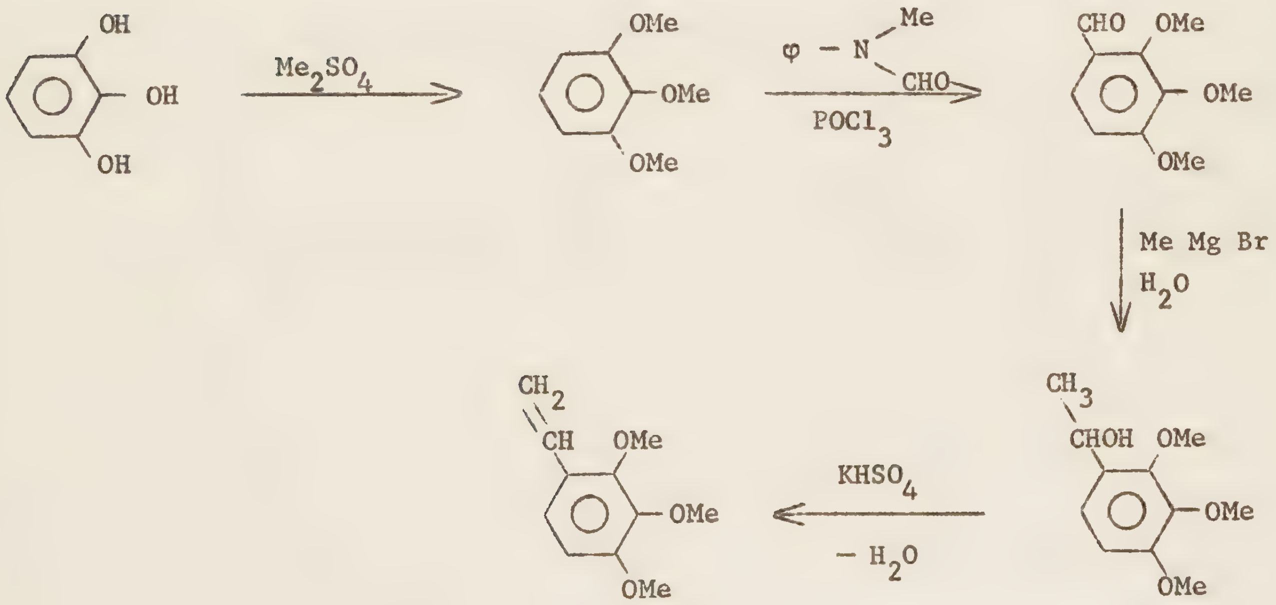


III - SYNTHESE DU TRIMETHOXY-2,3,4 STYRENE

Ce composé a déjà été préparé par N.P. Zapevalova et M.M. Koton (1). Ces auteurs partent du trihydroxy-1,2,3 benzène (pyrogallol) qu'ils méthylent pour obtenir le triméthoxy-1,2,3 benzène par le sulfate de diméthyle.

Le triméthoxy-1,2,3 benzène est traité par le N méthylformanilide en présence d'oxychlorure de phosphore pour donner le triméthoxy -2,3,4 benzaldéhyde.

Le bromure de méthylmagnésium est condensé sur cet aldéhyde pour donner le triméthoxy-2,3,4 phényl-1 éthanol. Cet alcool, déshydraté sur sulfate acide de potassium donne le triméthoxy-2,3,4 styrène.



A - Préparation du triméthoxy-1,2,3 benzène

La réaction de méthylation est faite dans l'acétone.

Le trihydroxy-1,2,3 benzène est traité par le sulfate de diméthyle en présence de soude.

Dans le spectre infra-rouge du produit obtenu, on relève les pics suivants :

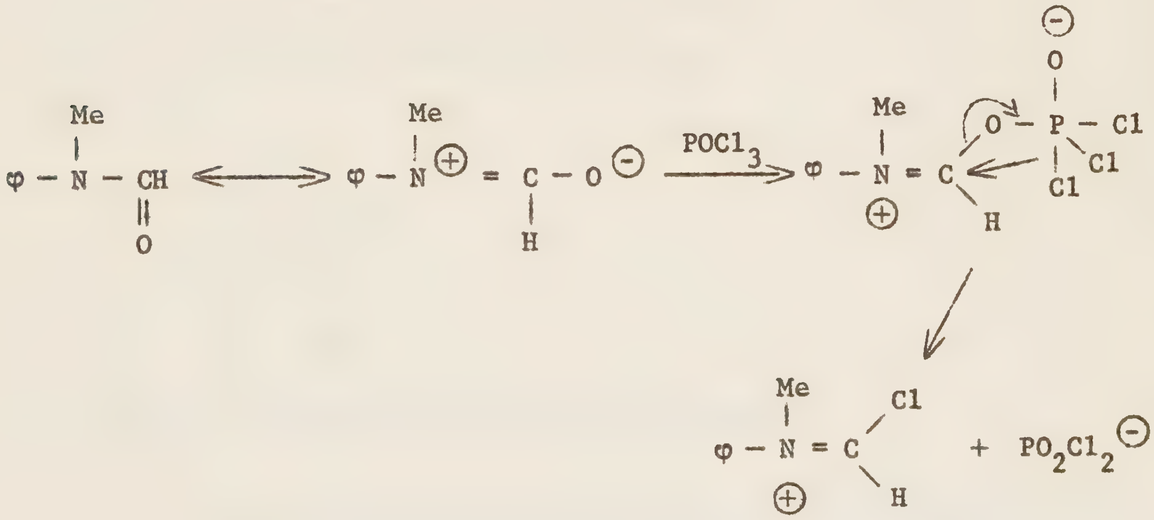
. $\nu = 2840\ cm^{-1}$ C — H des méthoxy
. $\nu = 1260\ cm^{-1}$ C — O des méthoxy.

Dans le spectre de résonance magnétique nucléaire, on relève les caractéristiques suivantes :

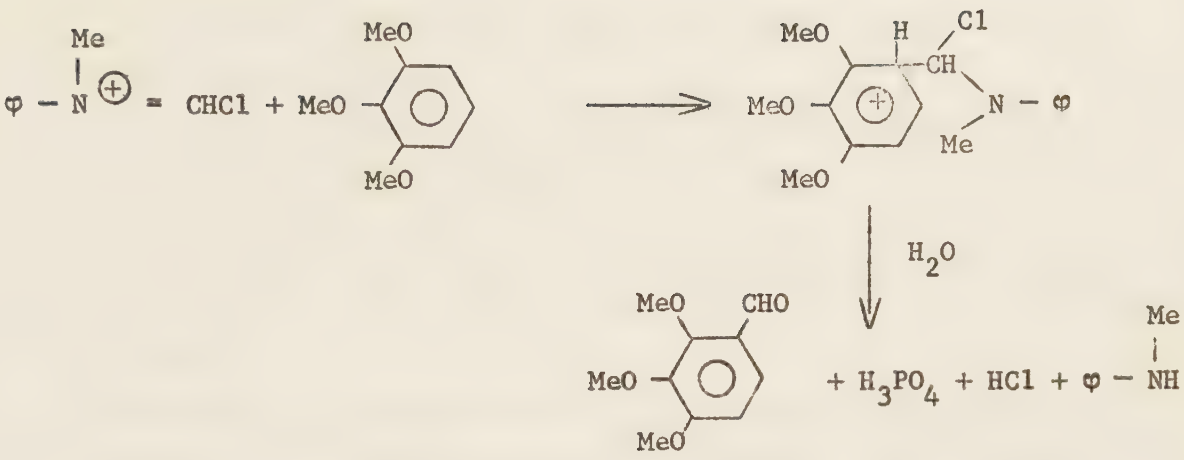
. un pic à 3,83 ppm correspondant aux méthoxy.
. un massif s'étalant de 6,43 ppm à 7,28 ppm correspondant aux protons aromatiques.

B - Préparation du triméthoxy-2,3,4 benzaldéhyde

Nous utilisons la réaction de Vilsmeyer.



agent électrophile actif



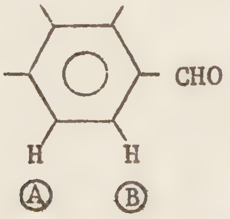
Sur le spectre infra-rouge du produit obtenu, on relève les pics suivants :

. ν = 2840 cm^{-1} V (C — H) des méthoxy
. ν = 1680 cm^{-1} V (C = O) du carbonyle.

Sur le spectre de résonance magnétique nucléaire, on relève les pics suivants :

. à 3,84 ppm, 3,90 ppm et 4 ppm : les pics des méthoxy 2,3 et 4.
. un doublet dû au proton A à 6,65 et 6,80 ppm.
. un doublet dû au proton B à 7,48 et 7,62 ppm.
. un pic dû au proton aldéhydique à 10,18 ppm

J_{AB} = 9 Hz.



C - Synthèse du triméthoxy-2,3,4 phényl-1 éthanol

L'aldéhyde préparé au paragraphe B est condensé sur l'iodure de méthylmagnésium.

L'étude du spectre infra-rouge du produit obtenu donne les résultats suivants :

. V (O — H) : bande large à 3400 cm^{-1}.
. V (C — H) des méthoxy à 2840 cm^{-1}.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les caractéristiques suivantes :

. un doublet situé à 1,4 et 1,5 ppm dû au méthyle du groupe éthanol.

. un pic dû au proton hydroxylique à 2,62 ppm.

. les pics des méthoxy entre 3,85 et 3,92 ppm.

. un quadruplet dû à l'hydrogène en 1 de l'alcool à 4,9 ppm ; 5 ppm ; 5,11 ppm ; 5,21 ppm.
J_{AB} = 10 Hz.

. un doublet dû à l'hydrogène en ortho de l'alcool à 6,6 et 6,75 ppm.

. un doublet dû à l'hydrogène en méta de l'alcool à 7 et 7,15 ppm.
Pour ces deux derniers protons, J_{AB} = 8,5 Hz.

D - Synthèse du triméthoxy-2,3,4 styrène

La déshydratation de l'alcool précédent en styrène est relativement aisée. Elle se fait sur sulfate acide de potassium à 155°, l'alcool étant en solution dans le toluène.

Le spectre infra-rouge du produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

. V (C — H) des méthoxy à 2840 cm^{-1}.

. V (C = C) du vinyle à 1630 cm^{-1}.

L'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire donne les résultats suivants :

. les pics dûs aux protons méthoxy apparaissent entre 3,85 et 3,90 ppm.

. un doublet dû au proton B à 5,1 et 5,28 ppm.

. un doublet dû au proton A à 5,5 et 5,8 ppm.

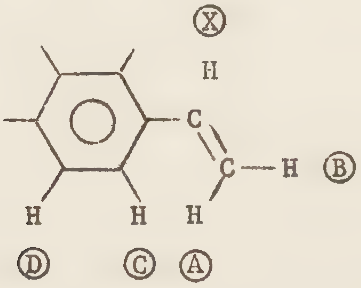
. un quadruplet dû au proton X à 6,75 ppm
6,92 ppm
7,05 ppm
7,22 ppm

J_{AX} = 18 Hz
J_{AB} = 1,8 Hz
J_{BX} = 11 Hz.

. un doublet dû au proton D à 6,6 et 6,75 ppm.

. un doublet dû au proton C à 7,15 et 7,3 ppm.

J_{CD} = 8 Hz.

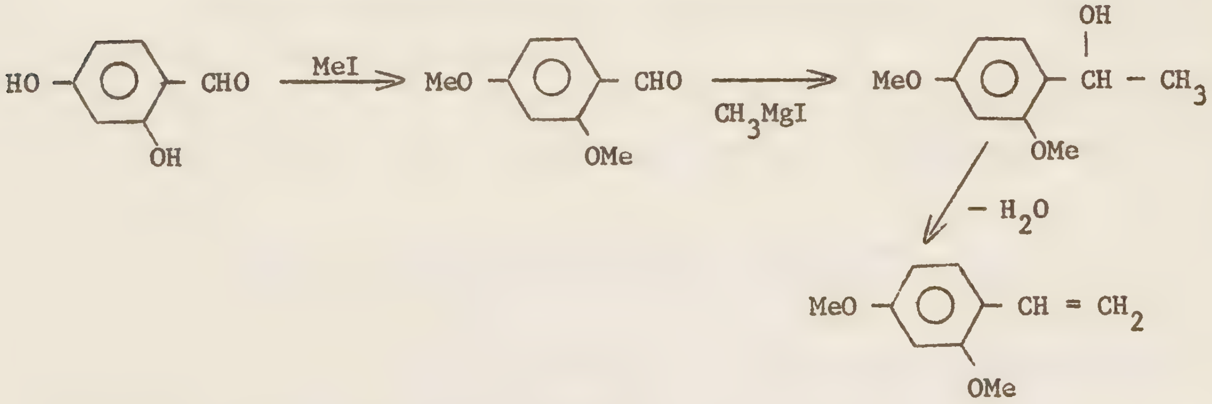


IV - ESSAI DE SYNTHESE DU DIMETHOXY-2,4 STYRENE

Aquinas, Flod et Nieuwland (3) annoncent la préparation de ce composé. En fait, ils ne l'ont pas isolé mais ont mis en évidence des produits dérivés. Ils font agir l'acétylène sur le diméthoxy-1,3 benzène en solution dans le méthanol en présence d'un catalyseur contenant du mercure mais dont la structure n'est pas précisée.

Nous avons fait barboter l'acétylène dans une solution de diméthoxy-1,3 benzène en présence de sulfate mercurique. La réaction a toujours été très partielle et il n'a pas été possible d'isoler le produit de la réaction.

Nous avons également essayé de mettre en oeuvre la synthèse suivante, déjà décrite pour le diméthoxy-3,4 styrène.



Comme nous allons le voir, les difficultés technologiques de déshydratation n'ont pu être surmontées.

A - Préparation du diméthoxy-2,4 benzaldéhyde

Un essai de méthylation du dihydroxy-2,4 benzaldéhyde par le sulfate de diméthyle en milieu aqueux alcalin donne de mauvais rendements et ne méthyle qu'un seul des deux hydroxy.

Le dihydroxy-2,4 benzaldéhyde est mis en solution dans l'acétone en présence de carbonate de potassium. Le carbonate de potassium favorise l'ionisation des groupes hydroxy qu'il rend ainsi plus actifs. On obtient directement le produit pur.

Dans le spectre infra-rouge, on relève les pics suivants :

. $\nu = 2820\ cm^{-1}$: V (C — H) des méthoxy.

. $\nu = 1670\ cm^{-1}$: V (C = O) de l'aldéhyde.

B - Préparation du diméthoxy-2,4 phényl-1 éthanol

Le composé d'addition de l'aldéhyde du paragraphe A sur l'iodure de méthylmagnésium est hydrolysé dans une solution froide de chlorure d'ammonium.

Sur le spectre infra-rouge, on relève les pics suivants :

. V (O — H) : bande large à 3400 cm^{-1}.

. V (C — H) des méthoxy à 2840 cm^{-1}.

Sur le spectre de résonance magnétique nucléaire, on relève les caractéristiques suivantes :

. un massif entre 6,4 et 7,4 ppm correspondant aux protons aromatiques.

. un massif applati vers 5,1 ppm correspondant à l'hydrogène en α de l'alcool.

. 2 pics très proches des méthoxy centrés sur 3,8 ppm.

. un pic applati correspondant à l'alcool centré sur 2,9 ppm.

Nous avons ici une preuve de la très forte liaison hydrogène (chélation) entre l'alcool et le méthoxy en 2.

. un doublet correspondant au méthyle à 1,4 et 1,5 ppm.

Pour ces deux derniers protons, $J_{(AB)} = 7$ Hz.

C - Préparation du diméthoxy-2,4 styrène

Les essais de déshydratation du diméthoxy-2,4 phényl-1 éthanol-1 par le sulfate de magnésium anhydre ou par l'acide oxalique ont échoué. La forte chélation de la fonction alcool rend difficile la déshydratation qui exige par conséquent des conditions très dures. Nous avons opéré sur l'hydrogénosulfate de potassium fondu. Le rendement de la déshydratation est très faible et le produit brut ne peut être redistillé car il se polymérise. En conséquence, nous n'avons pas réussi à isòler le monomère. Nous avons cependant enregistré le spectre infra-rouge du produit brut de déshydratation. Il présente 3 pics qui n'existent pas sur le spectre de l'alcool et que l'on peut attribuer à une double liaison :

. 1 pic V (C = C) à 1320 cm^{-1}.

. 1 pic de déformation hors du plan à 1000 cm^{-1}.

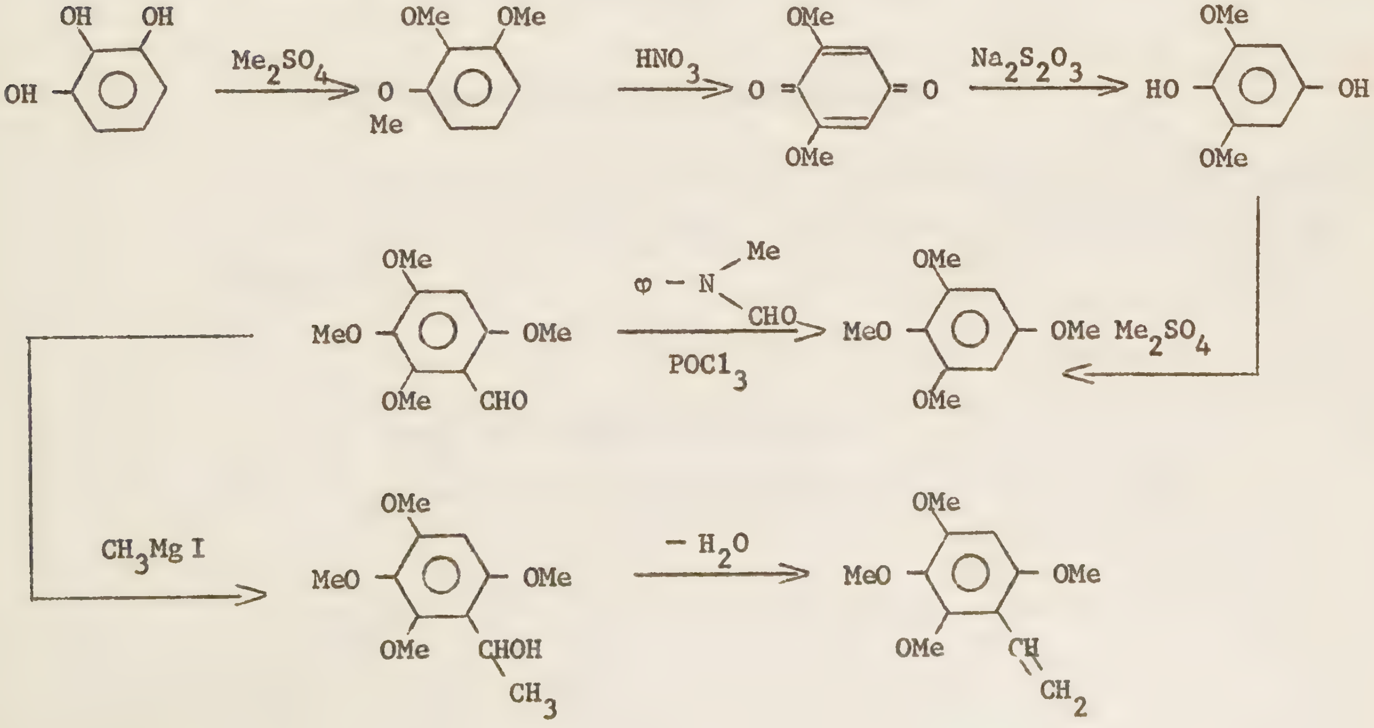
. 1 pic de déformation hors du plan à 900 cm^{-1}.

V - ESSAI DE SYNTHESE DU TETRAMETHOXY-2,3,4,6 STYRENE

Ce composé n'a jamais été préparé. Nous avons tenté de le synthétiser à cause de l'intérêt qu'il présente du fait que la double liaison est rejetée hors du plan de la molécule par suite de la gène stérique des deux groupes méthoxy adjacents.

Un autre monomère présentant cette caractéristique est le triméthoxy-2,4,6 styrène. N.P. Zapevalova et M.M. Koton ont montré que l'alcool correspondant ne pouvait pas être déshydraté (1).

Nous avons synthétisé le tétraméthoxy-1,2,3,5 benzène par la méthode de Baker (6) ; puis, nous avons réalisé une réaction de Vismeyer pour préparer le tétraméthoxy-2,3,4,6 benzaldéhyde. Cet aldéhyde condensé sur l'iodure de méthylmagnésium donne le tétraméthoxy-2,3,4,6 phényl-1 éthanol, lequel par déshydratation doit donner le tétraméthoxy-2,3,4,6 styrène attendu.



La synthèse du tétraméthoxy-2,3,4,6 styrène a été tentée selon la suite de réactions ci-dessus.

A - Synthèse du triméthoxy-1,2,3 benzène

La méthylation du pyrogallol par le sulfate de diméthyle a déjà été décrite en III - A.

B - Synthèse de la diméthoxy-2,6 benzoquinone

Le triméthoxy-1,2,3 benzène est oxydé par l'acide nitrique en milieu eau-alcool. Au cours de la réaction il se forme toujours des dérivés nitrés. Pour en former le moins possible, il importe de déterminer avec suffisamment de précision la concentration optimale en acide nitrique ainsi que la température optimale.

Le spectre infra-rouge présente les caractéristiques suivantes :
. 2860 cm^{-1} : V (C — H) des méthoxy.
. 1695 cm^{-1} : V (C = O) de la quinone.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les caractéristiques suivantes :
. un pic dû aux protons des groupes méthoxy à 3,95 ppm.
. un pic dû aux protons du noyau à 7,57 ppm.

C - Synthèse de la diméthoxy-2,6 hydroquinone

La diméthoxy-2,6 benzoquinone est réduite par le dithionite de sodium. L'anion dithionite serait hydrolysé selon l'équation chimique suivante :

$$S_2O_4^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_3H^- + SO_2H^-$$

SO_2H^- est l'espèce réductrice.

Cette hypothèse semble douteuse à certains auteurs.

Le spectre infra-rouge du produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

. un pic OH à 3300 cm^{-1}.

. un pic correspondant au V (C — H) des méthoxy à 2840 cm^{-1}.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les caractéristiques suivantes :

. un pic correspondant aux protons des groupes méthoxy à 3,76 ppm.

. un pic correspondant aux protons aromatiques à 6,15 ppm.

. deux pics dûs aux protons des groupes hydroxy respectivement à 7,51 et 8,83 ppm.

D - Synthèse du tétraméthoxy-1,2,3,5 benzène

La diméthoxy-2,6 hydroquinone est méthylée par le sulfate de diméthyle en milieu alcoolique rendu alcalin par la soude.

Sur le spectre infra-rouge, on relève les pics suivants :

. 2840 cm^{-1} : V (C — H) des méthoxy.

. 1220 cm^{-1} : V (C — O) des méthoxy.

L'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire donne les résultats suivants :

. un pic méthoxy à 3,67 ppm.

. deux pics méthoxy très proches centrés sur 3,8 ppm.

. un pic dû aux protons aromatiques à 6,31 ppm.

E - Synthèse du tétraméthoxy-2,3,4,6 benzaldéhyde

On réalise sur le tétraméthoxy-1,2,3,5 benzène une réaction de Vilsmeyer avec le N-méthylformanilide et l'oxychlorure de phosphore. Le mécanisme de cette réaction est décrit en III - B.

Sur le spectre infra-rouge du produit obtenu, on relève les pics suivants :

. ν = 2840 cm^{-1} : V (C — H) des méthoxy.

. ν = 1680 cm^{-1} : V (C = O) de l'aldéhyde.

. ν = 1220 cm^{-1} : V (C — O) des méthoxy.

Sur le spectre de résonance magnétique nucléaire, on note les pics suivants :

. 4 pics dûs aux protons des groupes méthoxy entre 3,8 et 3,95 ppm.

. 1 pic dû au proton aromatique à 6,3 ppm.

. 1 pic dû au proton aldéhydique à 10,15 ppm.

F - Synthèse du tétraméthoxy-2,3,4,6 phényl-1 éthanol

Le tétraméthoxy-2,3,4,6 benzaldéhyde est condensé sur l'iodure de méthylmagnésium en solution dans l'éther sec. Sur le spectre infra-rouge du produit obtenu, on relève les pics suivants :

. un pic OH très applati entre 3200 et 3500 cm^{-1}.

. à 2840 cm^{-1} : ν (C — H) des groupes méthoxy.

. à 1240 cm^{-1} : ν (C — O) des groupes méthoxy.

G - Essai de synthèse du tétraméthoxy-2,3,4,6 styrène

Le tétraméthoxy-2,3,4,6 phényl-1 éthanol est déshydraté dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 % maintenue 1 h. à reflux. Le tétraméthoxystyrène formé se polymérise immédiatement. Il est donc impossible de l'isoler.

DEUXIEME PARTIE : POLYMERISATION DES MONOMERES

NOTATIONS

$[A]$: concentration en amorceur exprimée en moles l^{-1}.

$[M]$: concentration en monomère exprimée en moles l^{-1}.

θ : température de polymérisation.

t : durée de la polymérisation.

$[CoA]$: concentration en coamorceur exprimée en moles l^{-1}.

$[\eta]$: viscosité intrinsèque exprimée en 100 ml/g.

R : rendement de polymérisation.

V : vitesse de polymérisation.

I - POLYMERISATION CATIONIQUE DU DIMETHOXY-3,4 STYRENE

A - Influence de la nature de l'amorceur

Dans tous les cas, on a opéré à -72° dans le chlorure de méthylène.

$[M] = 0,244\ l^{-1}$

$[A] = 0,1\ \ l^{-1}$

temps de contact : 5 mn

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 1

amorceur	rendement %	$[\eta]$
$TiCl_4$	0	
BF_3Et_2O	92	0,43
BF_3Me_2O	23	0,45
H_2SO_4	0	
$AlBr_3$	65	0,38
BF_3 *	95	0,3
$SnCl_4$	80 dont 10 % de produits insolubles	0,18

* Solution saturée par barbotage.

L'introduction de $TiCl_4$ et H_2SO_4 provoque la formation de complexes insolubles très colorés (rouge sombre) mais on obtient finalement de bas polymères (dimères, trimères). Des essais ont été faits à température plus élevée. On n'a jamais obtenu de hauts polymères. On peut attribuer cela à la formation d'un complexe entre le monomère et l'amorceur. Cette hypothèse a été confirmée par la suite (I - H).

B - Etude du coamorçage

Un coamorceur est un produit qui, associé à l'amorceur, rend l'action de celui-ci plus efficace.

1°) Etude du coamorçage par le chlorure d'hydrogène en présence de BF_3Et_2O

De graves défauts de reproductibilité dans les essais de polymérisation nous ont conduit à vérifier la pureté du chlorure d'éthyle utilisé comme solvant. Il s'est avéré que ce solvant contenait parfois des traces de chlorure d'hydrogène (résidus de synthèse ou produits de décomposition) qui coamorcent la polymérisation cationique. Nous avons par conséquent fait une étude de l'influence de la concentration en chlorure d'hydrogène dans le solvant sur les résultats de la polymérisation.

Tous les essais ont été faits avec :

$[A] = [BF_3Et_2O] = 0,10$

$[M] = 0,24$

$\theta = -72°$

t = 60 mn

Tableau 2

fig. 1

$[HCl]$	$\frac{[HCl]}{[A]}$	R %	$[\eta]$
0	0	42	0,60
0,004	0,04	90	0,92
0,010	0,10	50	1,00
0,015	0,15	90	0,82
0,020	0,20	90	0,67
0,026	0,26	60	0,65
0,050	0,50	90	0,71

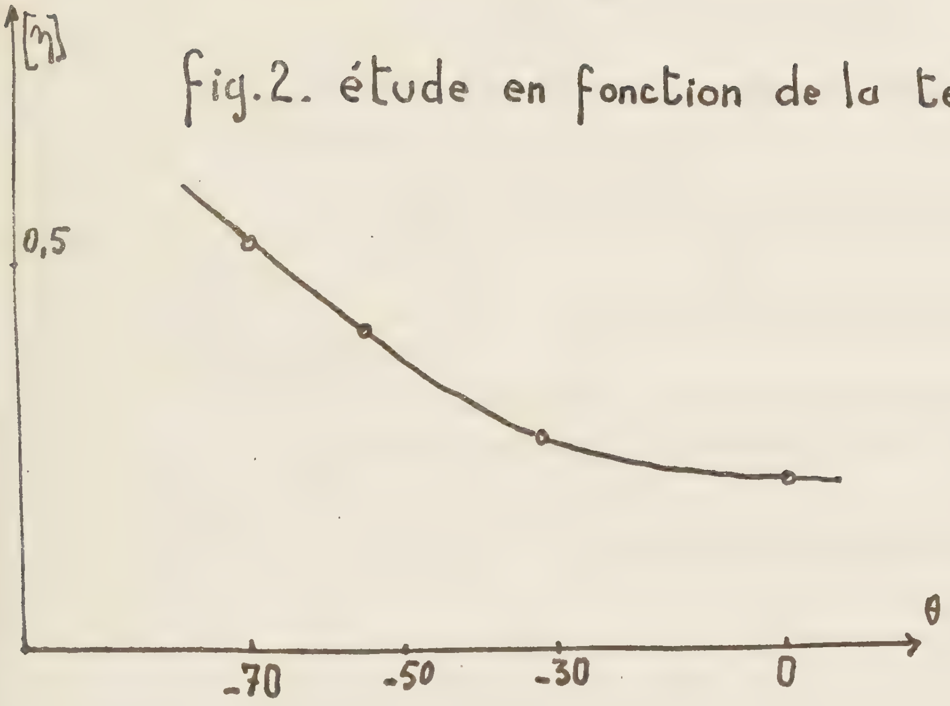


fig.2. étude en fonction de la température

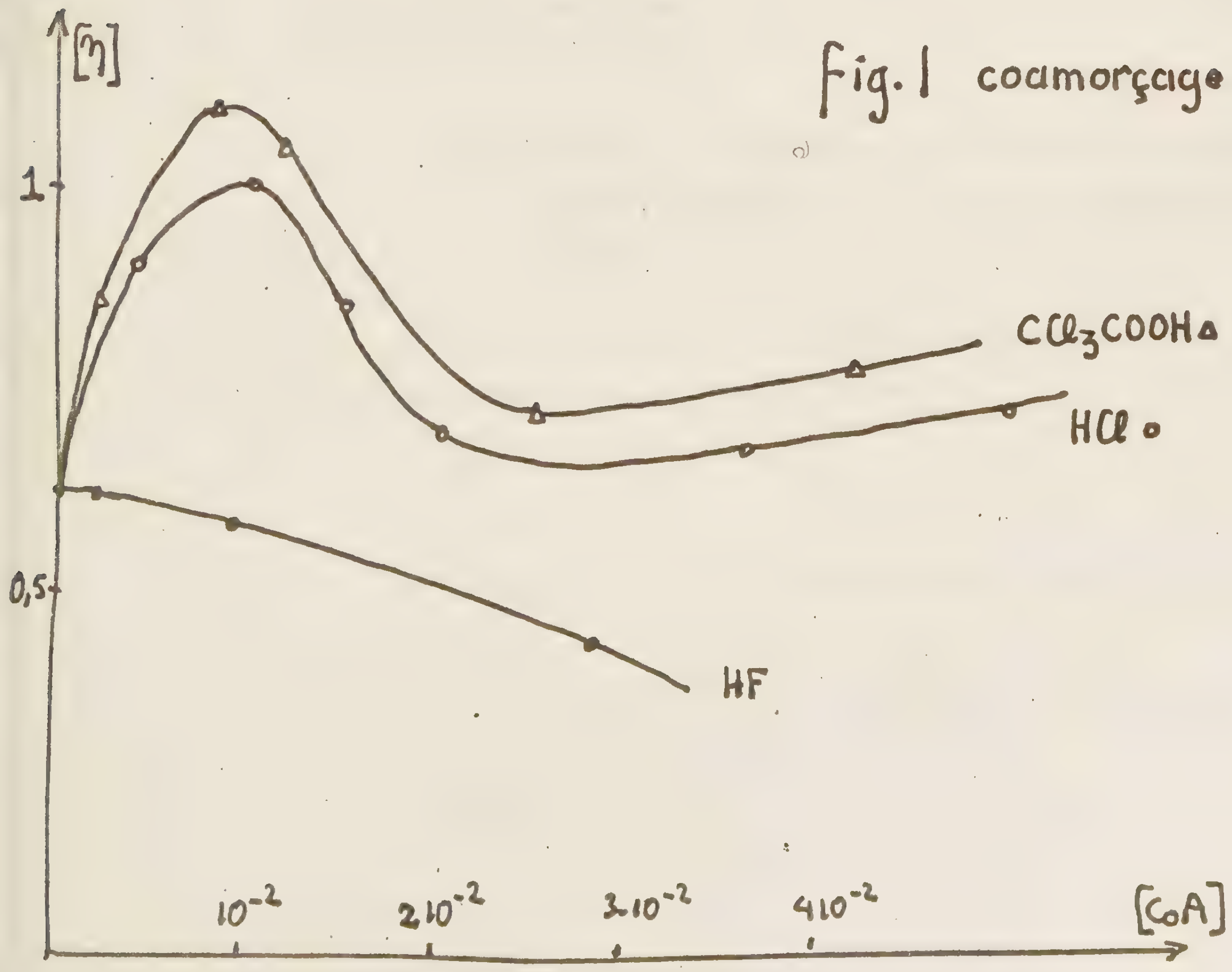


Fig. 1 coamorçage

On observe un maximum de $[\eta]$ très net pour $\frac{[HCl]}{[A]} = 0,09$.

Les variations de rendement ne semblent pas suivre une loi déterminée.

Les vérifications suivantes ont été faites :

a) Essai d'amorçage par le chlorure d'hydrogène

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, le chlorure d'hydrogène gazeux n'amorce pas la polymérisation du diméthoxy-3,4 styrène.

b) Essai de coamorçage par l'eau

On ne peut à priori exclure l'hypothèse que le coamorçage observé soit dû à l'eau entrainée par le chlorure d'hydrogène. Cependant, des essais de coamorçage par l'eau ont été négatifs. De petites quantités d'eau ont un effet inhibiteur.

2°) Essais de coamorçage par le chlorure d'hydrogène pour d'autres amorceurs que l'éthérate éthylique de trifluorure de bore

Tous les essais ont été faits en se plaçant dans les conditions optimales déterminées pour BF_3Et_2O, soit :

$[A] = 0,10$

$[HCl] = 0,010$

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3

amorceur	sans HCl		avec HCl	
	R %	$[\eta]$	R %	$[\eta]$
BF_3Me_2O	0		10	
BF_3	95	0,30	98	0,64
$AlBr_3$	80	0,41	95	0,62
$SnCl_4$	90	0,35	90	0,20
$TiCl_4$	0		0	

Il semble donc que la présence de chlorure d'hydrogène favorise la polymérisation lorsque BF_3 et $AlBr_3$ sont amorceurs et qu'elle soit plutôt défavorable dans le cas où l'amorceur est $SnCl_4$.

3°) <u>Etude du coamorçage par l'acide trichloracétique en présence de BF_3Et_2O</u>

On a travaillé dans les conditions décrites pour le chlorure d'hydrogène.

$[CCl_3COOH]$	$\frac{[CCl_3COOH]}{[A]}$	R %	$[\eta]$
0	0	42	0,60
0,0027	0,027	90	0,85
0,0085	0,085	82	1,10
0,0122	0,122	95	1,05
0,025	0,25	98	0,68
0,042	0,42	98	0,73

Tableau 4

fig. 1

On obtient une courbe du même type que celle obtenue avec le chlorure d'hydrogène. On trouve le maximum de $[\eta]$, qui est un peu plus marquée, pour la même valeur de $\frac{[CoA]}{[A]} = 0{,}09$.

L'acide trichloracétique seul est sans action sur le monomère.

4°) <u>Essai de coamorçage par le fluorure d'hydrogène en présence de BF_3Et_2O</u>

Au cours de la réaction de coamorçage, un acide halogéné HX donne avec BF_3 :

$$HX + BF_3 \longrightarrow BF_3X^- + H^+$$

On pouvait penser que cette réaction serait particulièrement aisée si l'halogène était le fluor, ne serait-ce que pour des raisons d'encombrement stérique. On sait par ailleurs que le couple ($HF + BF_3$) peut être un excellent amorceur de polymérisation cationique dans certains cas. C'est ce qui nous a conduit à travailler avec le mélange ($HF + BF_3OEt_2$).

Les résultats sont reportés dans le tableau 5.

[HF]	$\frac{[HF]}{[A]}$	R %	[η]
0	0	42	0,60
0,0075	0,075	80	0,55
0,023	0,23	100	0,39

fig. 1

Mêmes conditions qu'en I - B 2.

On voit que la présence de fluorure d'hydrogène défavorise la polymérisation.

Action du fluorure d'hydrogène seul : si on ajoute à une solution de monomère dans du chlorure d'éthyle du fluorure d'hydrogène également en solution dans le chlorure d'éthyle, on observe un trouble blanc assez épais qui se dissout dans le méthanol.

C - Influence de la température de polymérisation

Les essais ont été faits dans les conditions optimales de coamorçage.

$[M] = 0{,}24$

$[A] = 0{,}10$ (BF_3Et_2O)

$[CoA] = 0{,}010$ (CCl_3COOH).

Les résultats sont reportés dans le tableau 6.

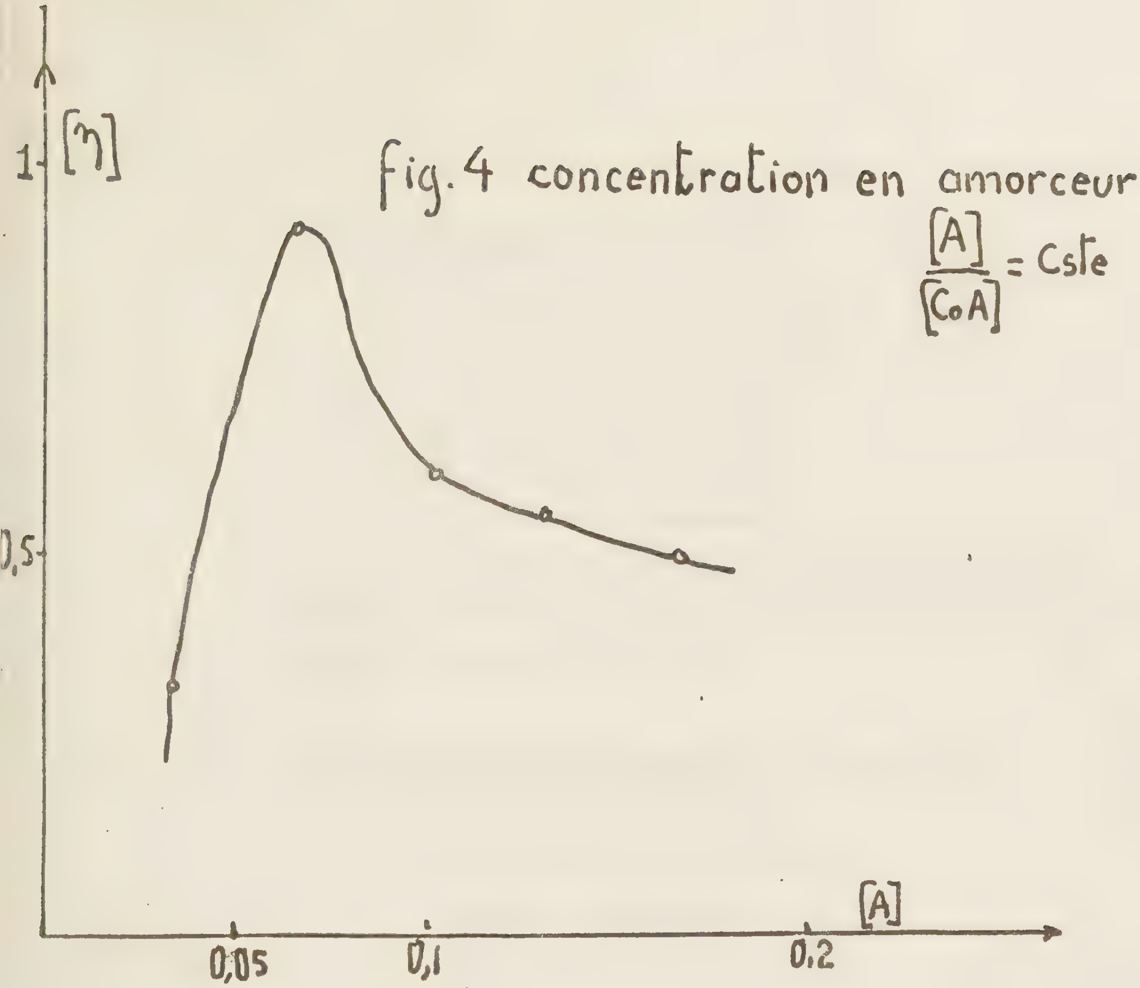


fig. 4 concentration en amorceur

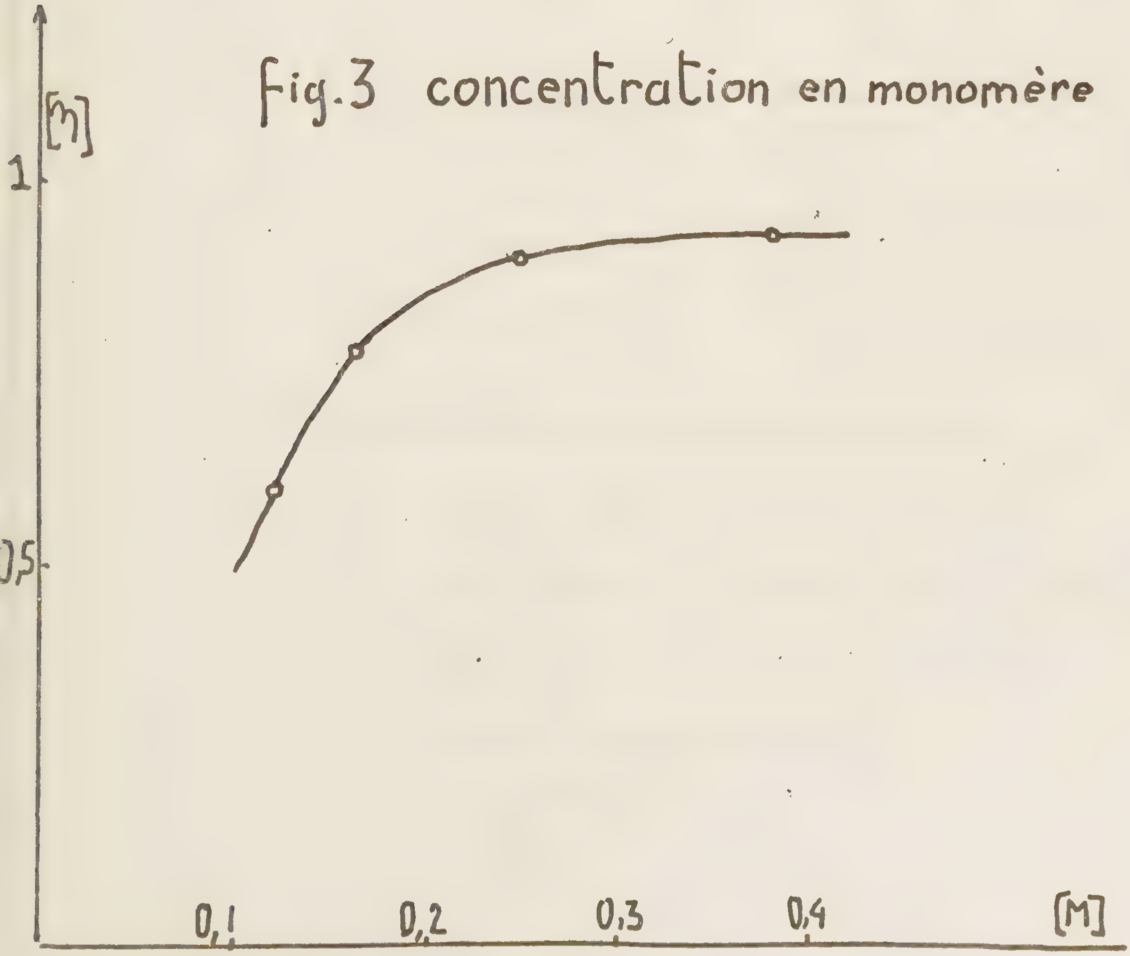


Fig. 3 concentration en monomère

θ°C	R %	[η]
0	60	0,22
-32	70	0,26
-55	90	0,42
-72	80	0,52

Tableau 6

fig. 2

Des essais ont été faits à -95° et -100° en coamorçant avec CCl_3COOH et HCl. Nous n'avons pas observé de polymérisation. Voir aussi l'étude cinétique en I - G 6.

D - Influence de la concentration en monomère

$[A] = [BF_3Et_2O] = 0,10$

$[CoA] = [CCl_3COOH] = 0,010$

θ = -72°

t = 60 mn

M	[η]
0,12	0,58
0,15	0,77
0,24	0,90
0,38	0,93

Tableau 7

fig. 3

E - Influence de la concentration en amorceur

L'étude a été faite avec BF_3OEt_2

Les résultats sont reportés dans le tableau 8.

$[M] = 0,24$

θ = -72°

solvant : chlorure d'éthyle

$$\frac{[CCl_3COOH]}{[A]} = 0,1$$

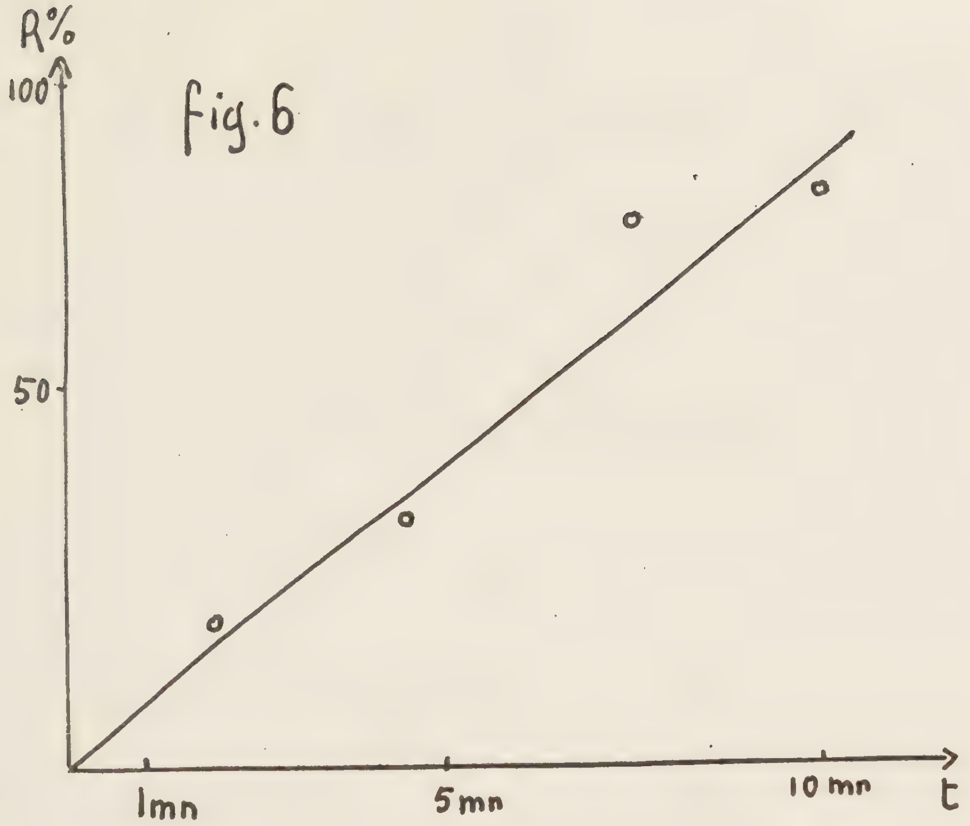


fig. 6

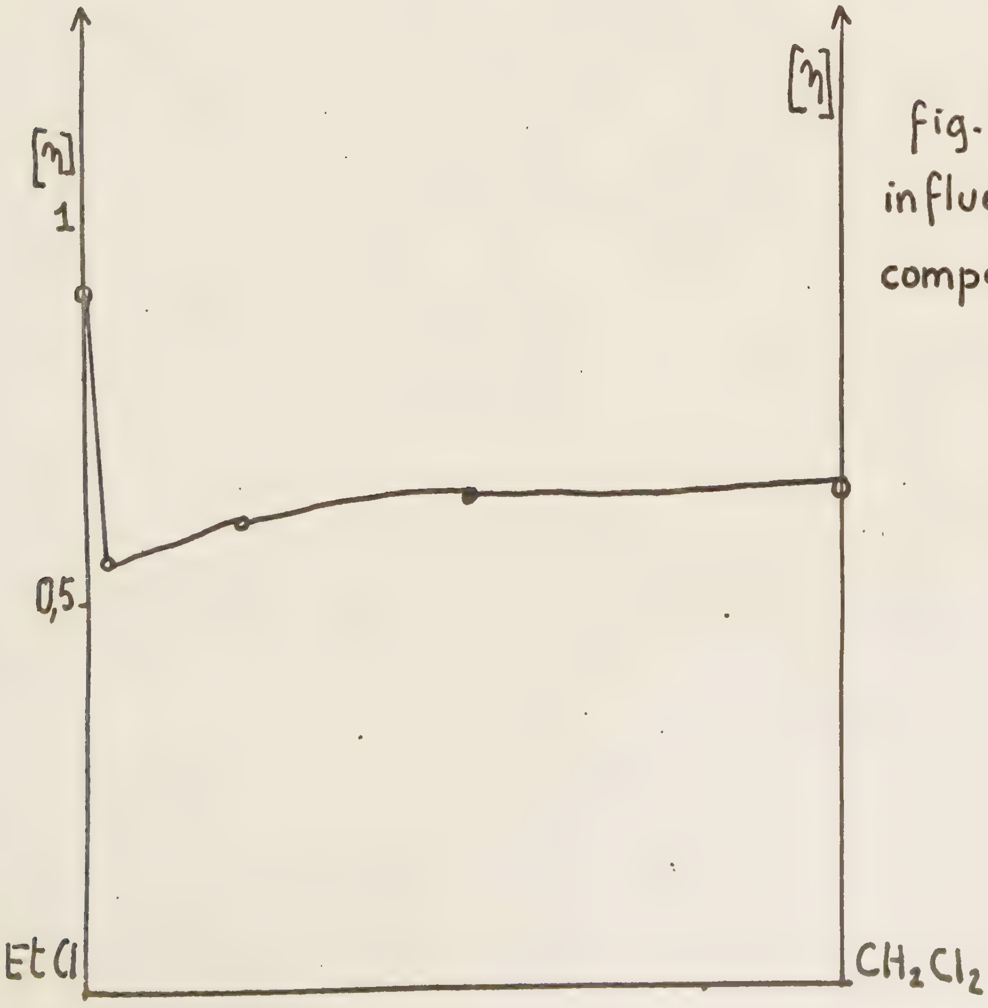


fig. 5
influence de la composition du solvant

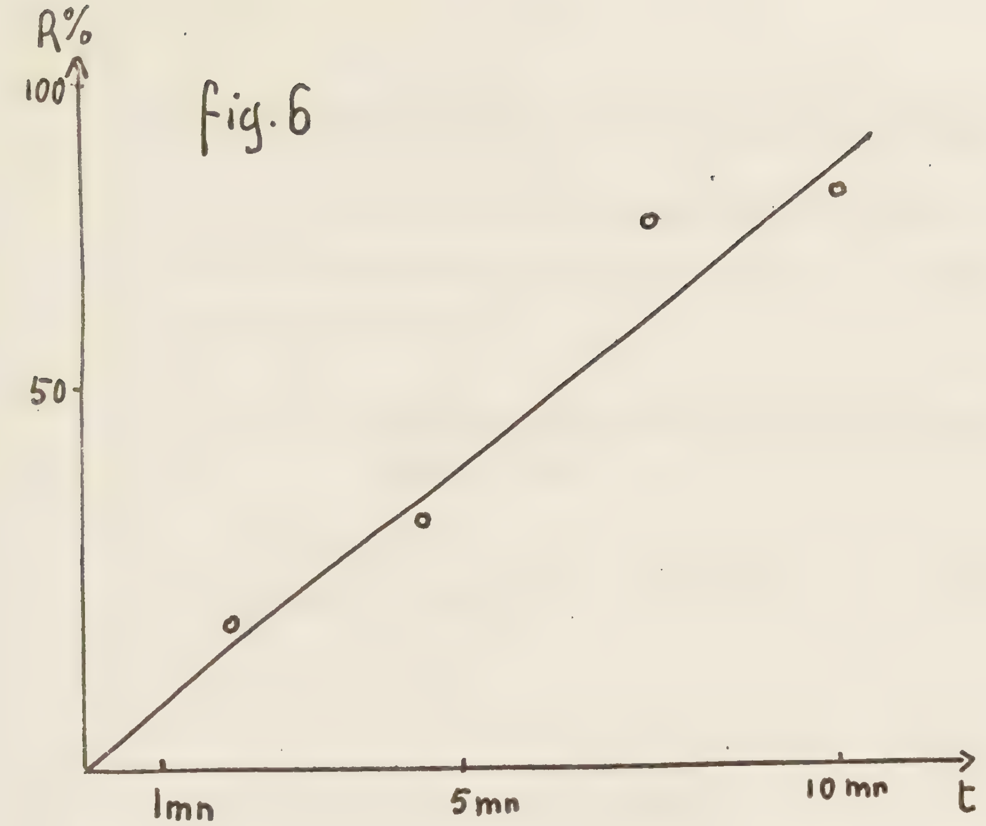


fig.6

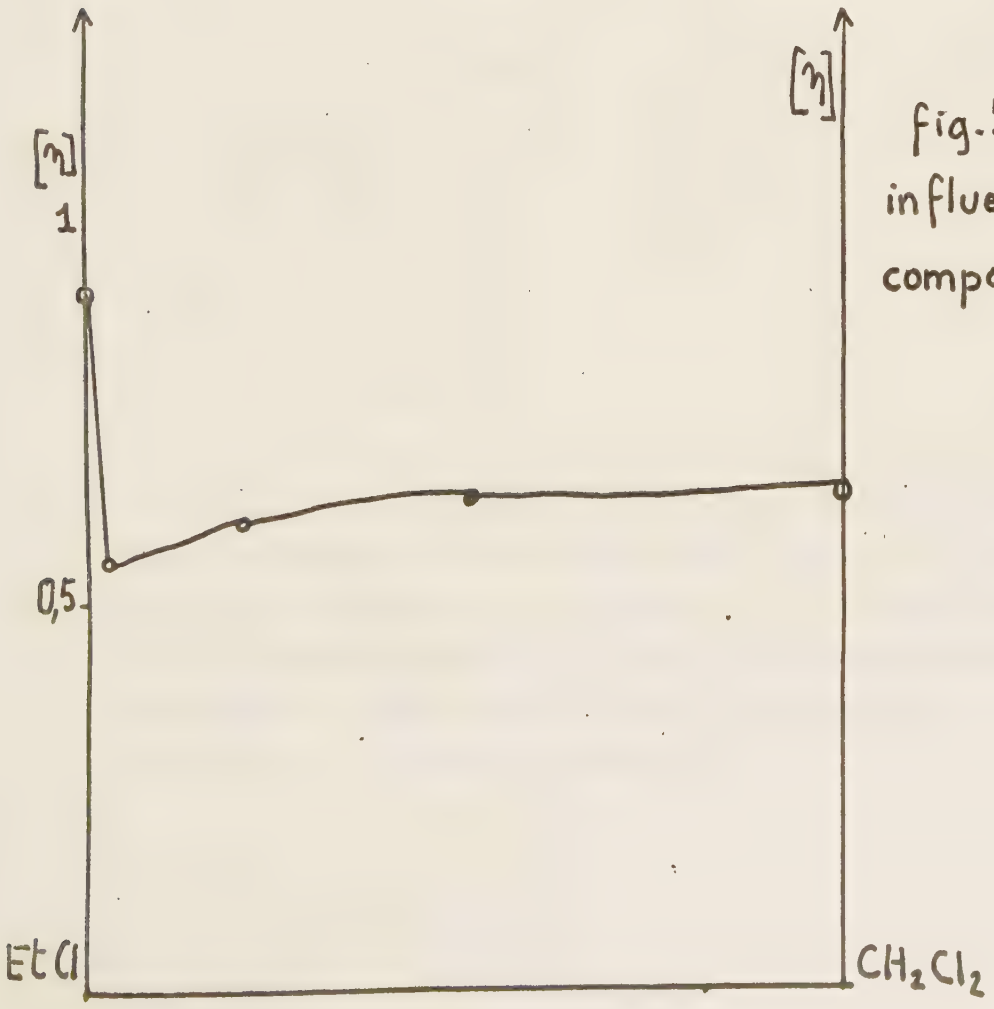


fig.5
influence de la composition du solvant

G - Etude cinétique de la polymérisation du diméthoxy-3,4 styrène

La polymérisation cationique de ce monomère est remarquablement lente pour un processus de ce type. Cela nous a permis de faire une étude cinétique détaillée.

1°) Variation du rendement en fonction de la durée de polymérisation

A titre d'exemple, on peut donner les résultats obtenus dans les conditions suivantes :

$[M] = 0,17$

$[A] = 0,10$ (BF_3Et_2O)

$[CoA] = 0,010$ (CCl_3COOH)

$\theta = -70°$

solvant : C_2H_5Cl

t en mn	R %
2	19
4,5	33
7,5	72
10	75

tableau 11

fig. 6

On obtient une droite à 10 % près (avec un point aberrant). On n'obtient pas en général une précision meilleure dans la linéarité. Nous appellerons vitesse la pente de la courbe des rendements en fonction du temps. La grandeur ainsi mesurée est une vitesse apparente correspondant à la superposition d'un certain nombre de réactions (amorçage, propagation, terminaison...). Cette vitesse ne peut en aucun cas être assimilée à la vitesse de propagation.

2°) Influence de la concentration en monomère

Les résultats sont reportés dans le tableau 12.

[A] = 0,10 (BF_3Et_2O)

[CoA] = 0,010 (CCl_3COOH)

θ = -70°

solvant : C_2H_5Cl

[M]	V x 10^2
0,073	0,88
0,122	1,30
0,146	1,32
0,171	1,37
0,24	1,46

fig. 7

On constate que la vitesse croît quand la concentration en monomère augmente. Il n'a cependant pas été possible de déterminer un ordre de réaction, ce qui est en accord avec le fait qu'il y a superposition de plusieurs réactions.

3°) Influence de la concentration en amorceur.

[M] = 0,12

[CoA] = 0,010 (CCl_3COOH)

θ = -72°

solvant : chlorure d'éthyle

[A]	V x 10^2
0,066	0,61
0,10	1,3
0,13	1,9
0,15	1,2
0,17	1,2

tableau 13

fig. 8

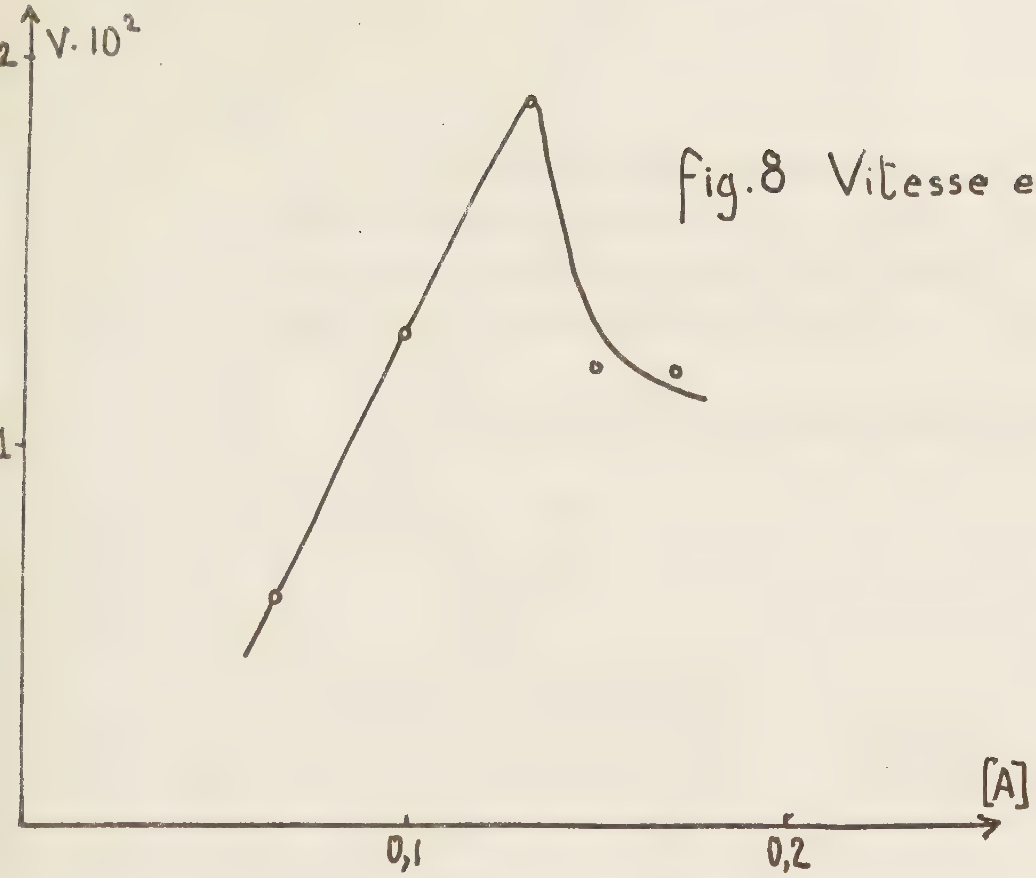


fig.8 Vitesse en fonction de [A]

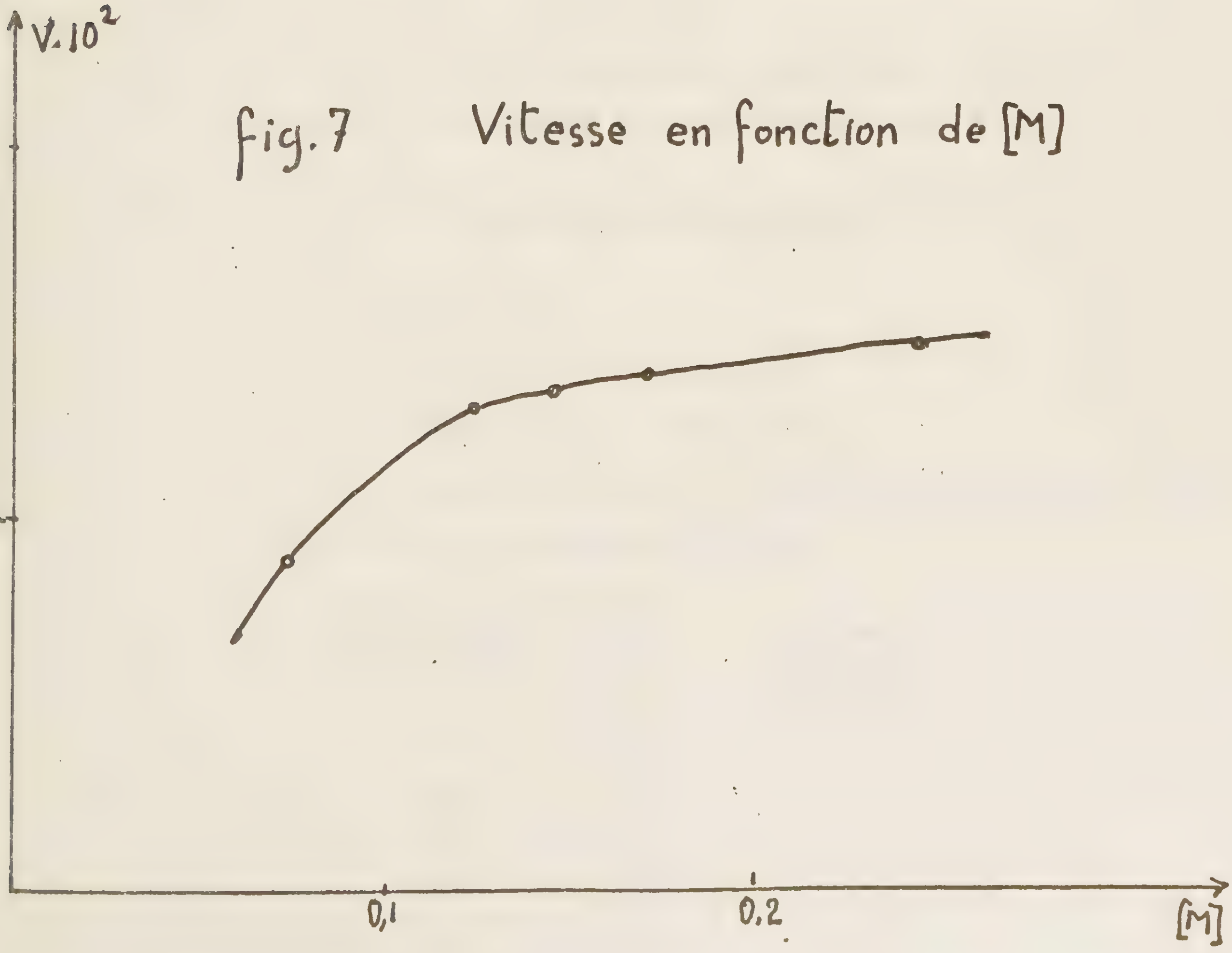


fig.7 Vitesse en fonction de [M]

La vitesse croît linéairement avec [A] jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle l'excès d'amorceur joue un rôle défavorable. On peut dire que, dans un assez large domaine, la vitesse de la réaction globale est du premier ordre par rapport à l'amorceur.

4°) Influence de la concentration en coamorceur

[M] = 0,12

[A] = 0,10

θ = -72°

$(CCl_3COOH)10^2$	$V \times 10^2$
0,66	1,4
1,00	1,9
1,33	1,6
1,66	0,9

tableau 14

fig. 9

La courbe présente un maximum pour [CoA] = 0,010. Il n'est pas possible de déterminer un ordre pour cette réaction globale.

5°) Influence de la composition du solvant

[M] = 0,12

[A] = 0,10 (BF_3Et_2O)

[CoA] = 0,010 (CCl_3COOH)

Les réactions ont été faites dans des mélanges de chlorure d'éthyle et de chlorure de méthylène.

% CH_2Cl_2 (en volume)	$V \times 10^3$
0	7,3
2	9,8
10	18
20	22
50	44
70	44
100	44

tableau 15

fig. 10

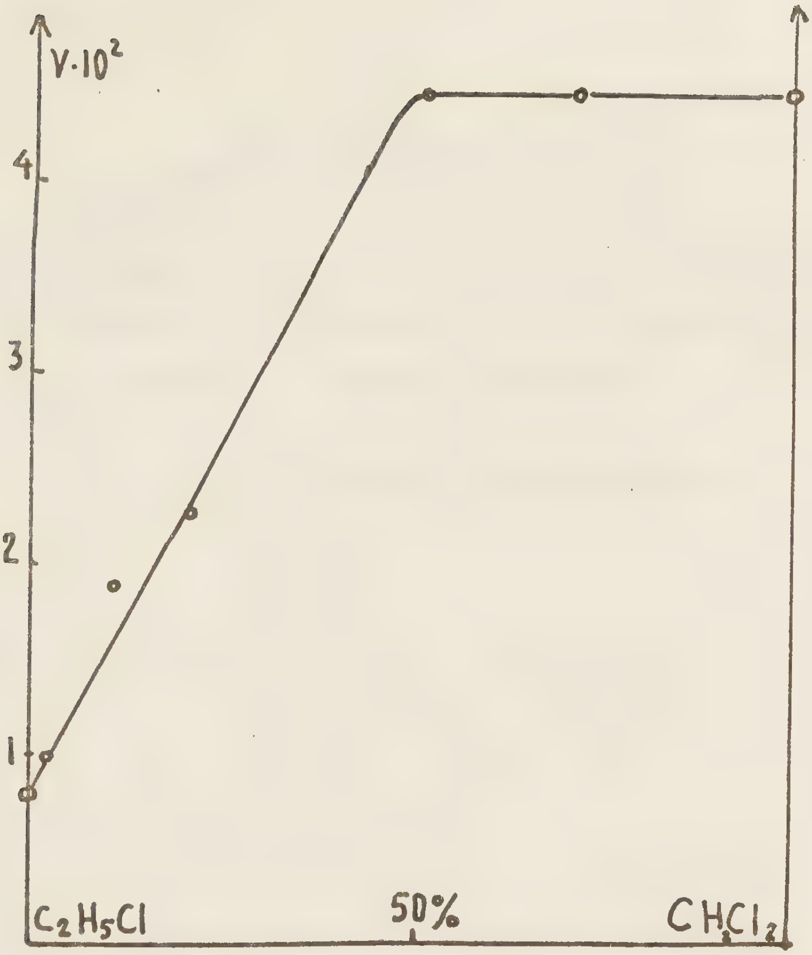
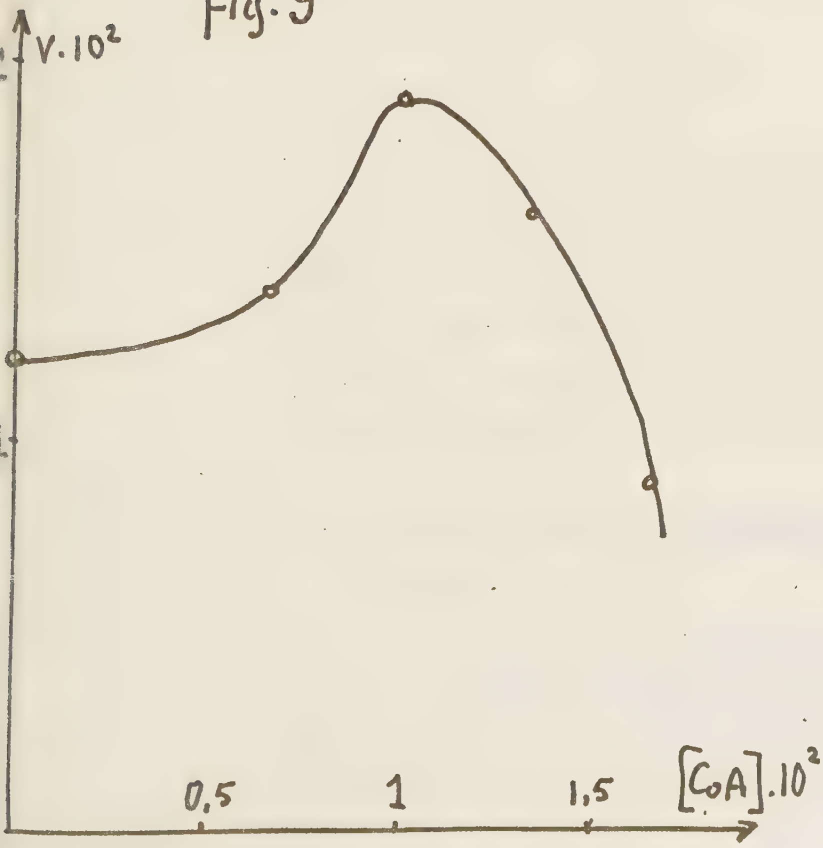


fig. 10
influence du solvant

fig. 9



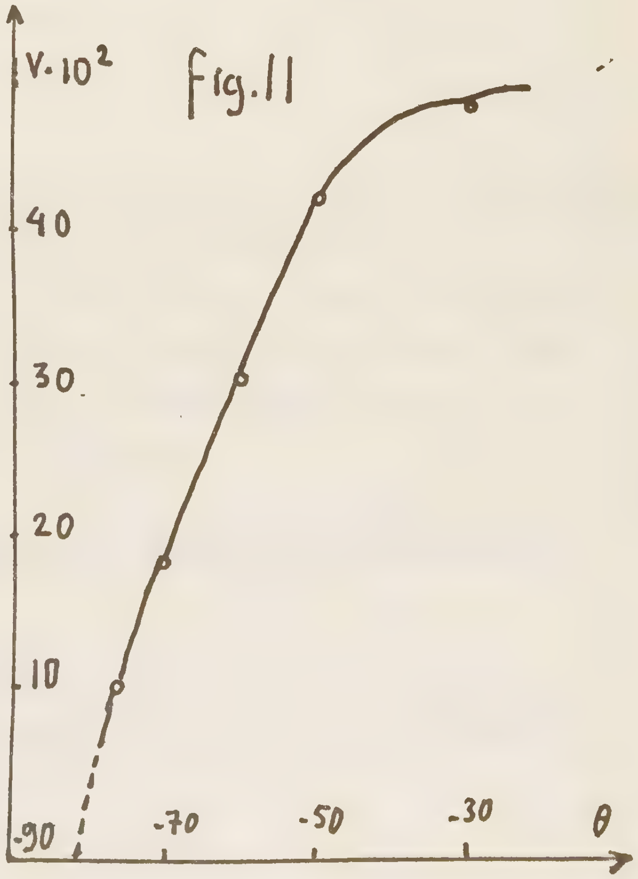


fig. 11

On observe qu'au cours de la polymérisation, le complexe intermédiaire est soluble dans le chlorure de méthylène et insoluble dans le chlorure d'éthyle, ce qui peut expliquer la différence considérable de vitesse. Si on compare ces résultats aux valeurs correspondantes des viscosités (I, F), on constate que la vitesse varie en sens inverse de la viscosité intrinsèque.

6°) Influence de la température

[M] = 0,12

[A] = 0,10 (BF_3Et_2O)

[CoA] = 0,010 (CCl_3COOH)

solvant : chlorure d'éthyle

θ°C	$V \times 10^3$
-30	49
-50	43
-60	31
-70	19
-76	6

tableau 16

fig. 11

La variation de la vitesse de polymérisation avec la température est sensiblement linéaire entre -40° et -80°. Au-dessus de -30°, la vitesse est trop grande pour être mesurable. En extrapolant la courbe aux basses températures, on voit que la vitesse devient nulle à -80°. Cela confirme le résultat de I C. -80° est la température de libération du complexe formé entre l'amorceur et le monomère.

H - Etude du complexe de tétrachlorure de titane avec le diméthoxy-3,4 styrène

Nous avons réalisé des mélanges en proportions variables de tétrachlorure de titane et de diméthoxy-3,4 styrène en solution dans le chlorure de méthylène à +15°C.

Après quelques minutes, nous avons introduit différents monomères connus pour leur aptitude à être polymérisé par $TiCl_4$. Nous avons étudié le rendement de la polymérisation en fonction du rapport $\frac{[A]}{[M]}$ du mélange initial.

1°) Etude avec le styrène

$[M] = [\text{diméthoxy-3,4 styrène}] = 0{,}12$

$[\text{styrène}] = 0{,}18$

$\theta = +15°$

Temps de contact $TiCl_4$ - diméthoxy-3,4 styrène : 2 mn

Temps de contact $TiCl_4$ - diméthoxy-3,4 styrène-styrène : 5 mn

$\frac{[A]}{[M]}$	R %
0,83	0
1,0	2
1,1	11
1,3	29

tableau 17

fig. 12

La courbe présente une rupture de pente très nette au voisinage de $\frac{[A]}{[M]} = 1$. Nous donnons l'interprétation suivante :

- pour $\frac{[A]}{[M]} < 1$, la totalité de l'amorceur est complexée par le diméthoxy-3,4 styrène et l'amorçage est faible ou nul.

- pour $\frac{[A]}{[M]} > 1$, on a un excès d'amorceur et la polymérisation a lieu.

Nous observons donc la formation d'un complexe stable équimolaire entre $TiCl_4$ et le diméthoxy-3,4 styrène.

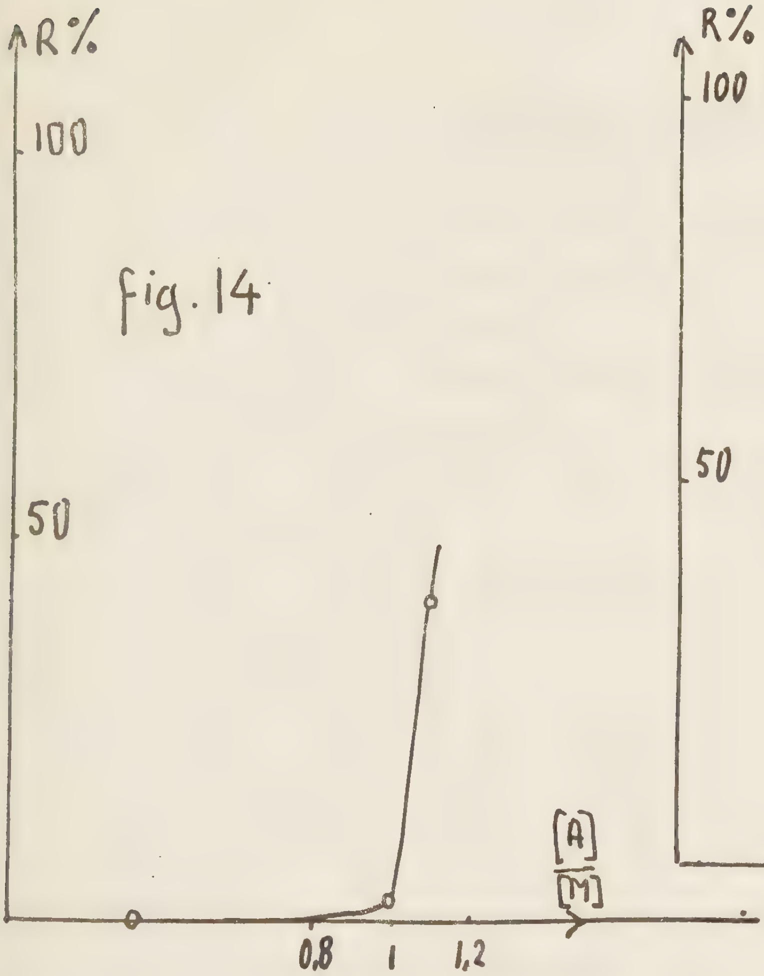


fig. 14

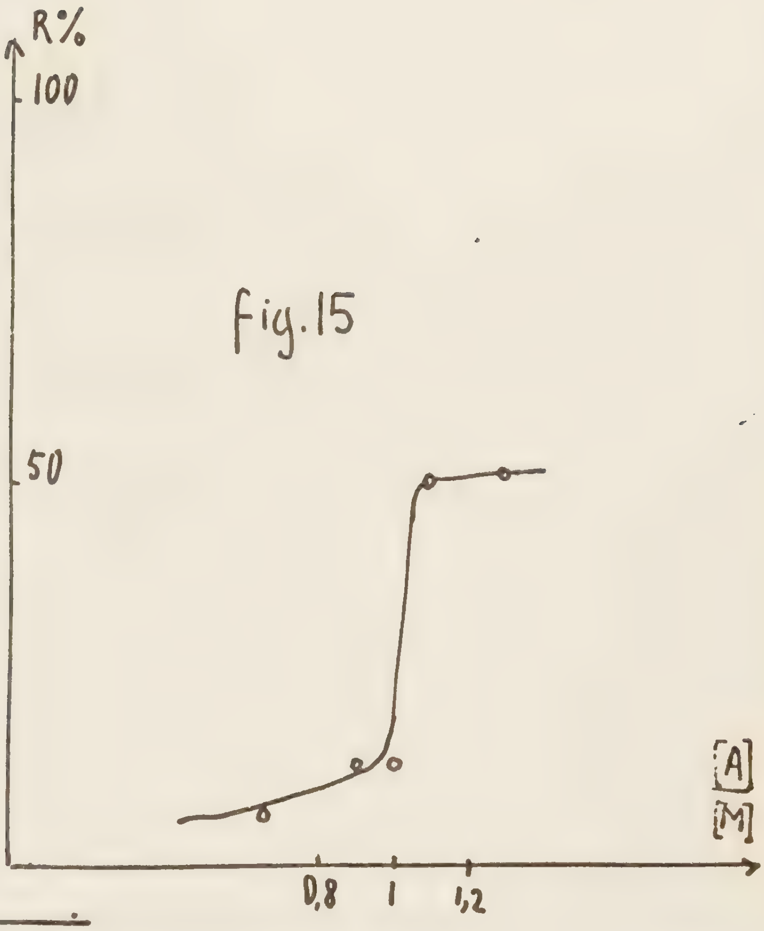


fig. 15

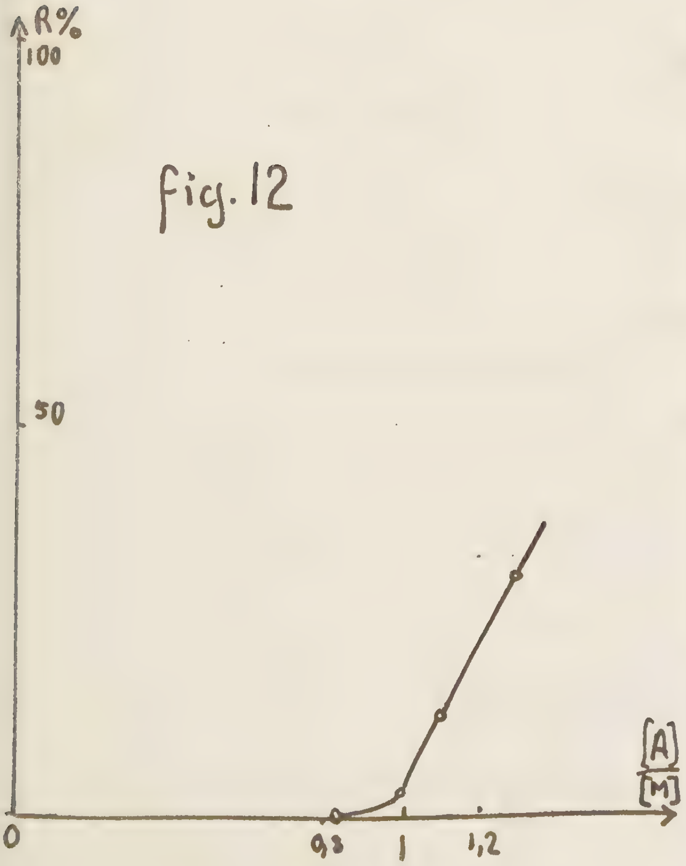


fig. 12

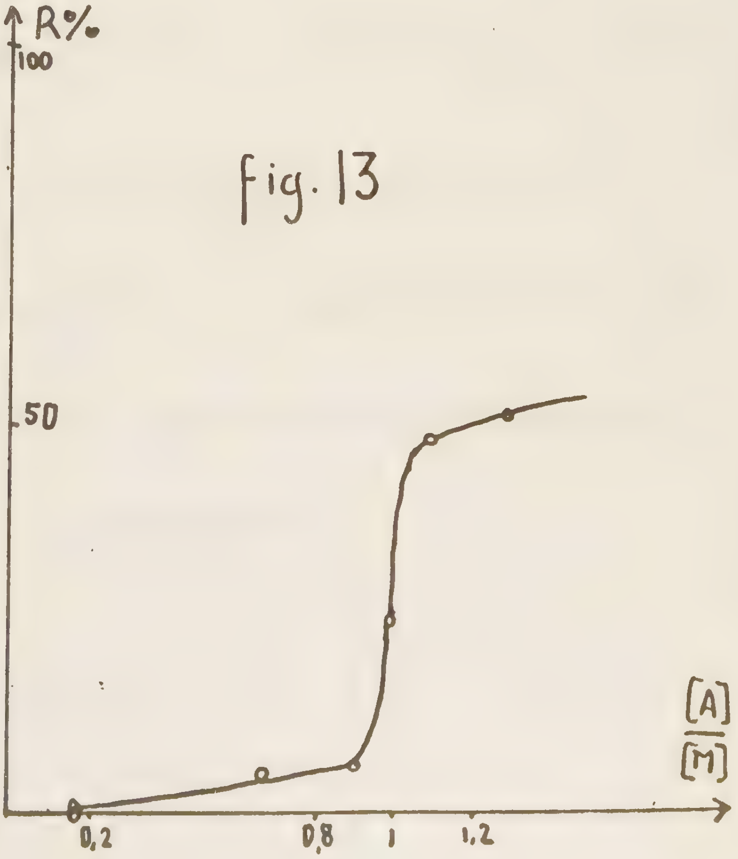


fig. 13

2°) <u>Etude avec l'indène</u>

[M] = [diméthoxy-3,4 styrène] = 0,12

[indène] = 0,17

θ = +15°

temps de contact : comme en I - H 1.

$\frac{[A]}{[M]}$	R %
0,17	0
0,66	5
0,90	6
1,00	25
1,10	49
1,30	52

tableau 18

fig. 13

La courbe est du même type que celle obtenue en I - H 1. Elle se divise en 3 parties :

a) pour $\frac{[A]}{[M]} < 1$ R est nul ou faible. La pente est faible.

b) au voisinage de $\frac{[A]}{[M]} = 1$. La pente est forte

c) pour $\frac{[A]}{[M]} > 1$, les rendements tendent vers une valeur asymptotique.

Le polymère obtenu est surtout composé de polyindène (90 %).

3°) <u>Etude avec l'α méthylstyrène</u>

[M] = 0,12

[α méthylstyrène] = 0,36

θ = -70°

temps de contact : comme en I - H 1.

$\frac{[A]}{[M]}$	R %
0,33	0
1,00	2,5
1,10	42

tableau 19

fig. 14

Mêmes conclusions qu'en I - H 1.

4°) <u>Etude avec l'acénaphtylène</u>

[M] = 0,12

[acénaphtylène] = 0,13

θ = +15°

temps de contact : comme en I - H 1

$\frac{[A]}{[M]}$	R %
0,66	7
0,90	13
1,00	13
1,10	50
1,30	51

tableau 20

fig. 15

Mêmes conclusions qu'en I - H 1.

II - POLYMERISATION RADICALAIRE DU DIMETHOXY-3,4 STYRENE

Ce monomère a été polymérisé en masse par Zapevalova et Koton (1), à des températures supérieures à 100°. Le facteur préexponentiel K_o et l'énergie d'activation ont été calculées.

Une étude cinétique a été faite à 100°.

Robert L. Frank (7) a polymérisé ce monomère par irradiation ultraviolette. Il a obtenu des polymères ayant une viscosité intrinsèque $[\eta]$ = 0,41.

A - Essai de polymérisation en masse

On place 0,852 g. de monomère et 0,1 g. d'azobisisobutyronitrile dans un tube à essai 48 h. à 45°. On obtient un polymère transparent. On le précipite par le méthanol après l'avoir mis en solution dans le chlorure de méthylène.

R = 77 %.
$[\eta]_{sp}$ = 1,0 pour une concentration de 5 g/l.

B - Essai de polymérisation en solution

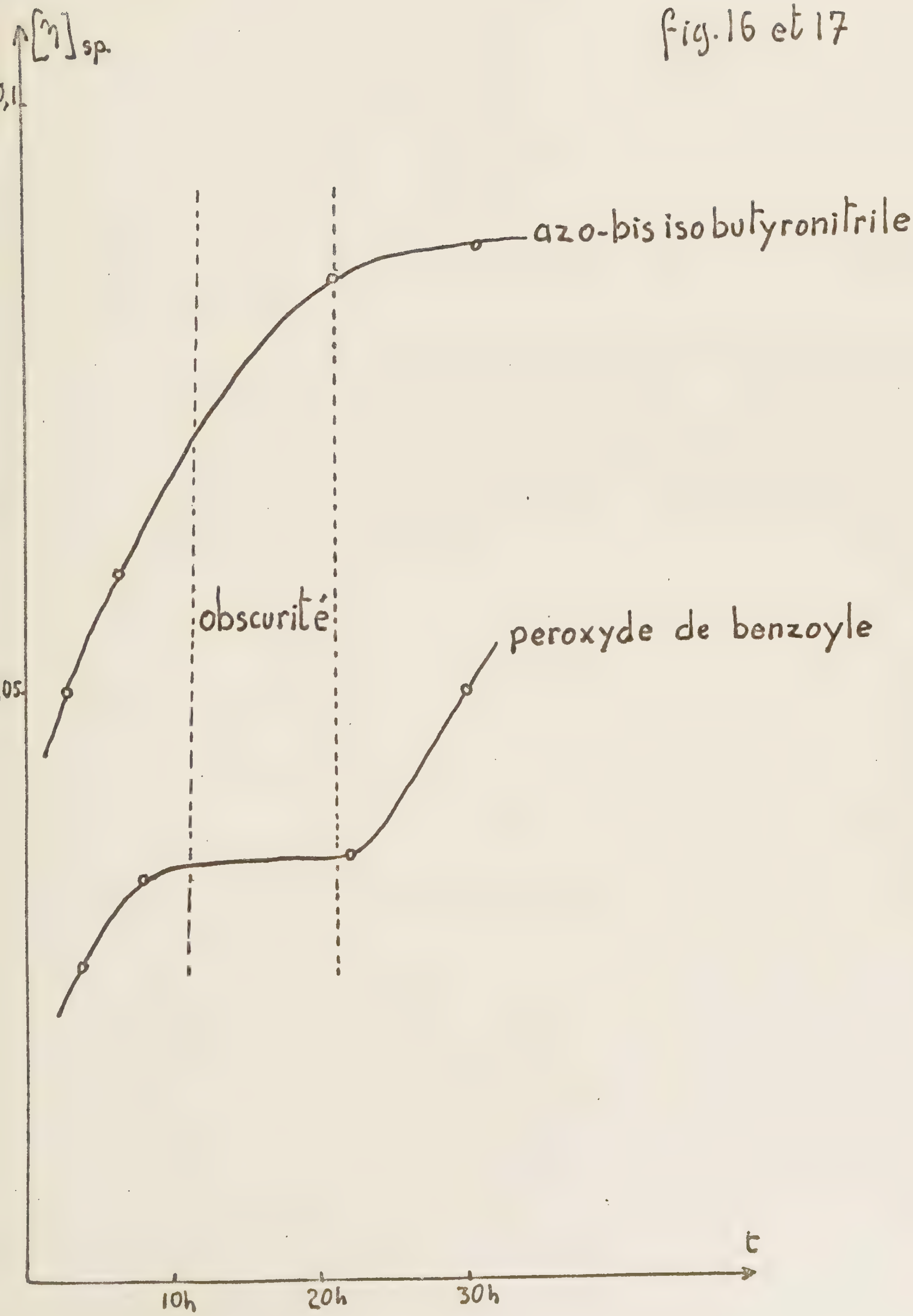
On place 5 g. de monomère dans 20 cm^3 de benzène avec 0,1 g. de peroxyde de benzoyle sec. On porte à reflux et on fait des prélèvements de 5 cm^3 pour déterminer $[\eta]_{sp}$ (déterminée pour une concentration de 10 g/l).

t en heures	$[\eta]_{sp}$
3	0,03
6	0,04
22	0,04
29,5	0,05

tableau 21

fig. 16

fig. 16 et 17


[η] sp.
0,1
0,05
azo-bis isobutyronitrile
obscurité
peroxyde de benzoyle
t
10h
20h
30h

Le même essai a été fait avec l'azobisisobutyronitrile.

t en heures	$[\eta]_{sp}$
3	0,05
6,5	0,06
21,5	0,086
31	0,087

tableau 22

fig. 17

On voit que ce monomère se polymérise mal radicalairement en solution.

On observe de plus que, dans l'obscurité, la polymérisation par le peroxyde de benzoyle s'arrête pour reprendre en présence de lumière. Les rayons solaires (U.V. sans doute) jouent donc un rôle essentiel dans cette polymérisation. Le même essai a été fait sans amorceur. On observe le même effet que précédemment mais la polymérisation est beaucoup plus lente.

III - POLYMERISATION CATIONIQUE DU DIMETHOXY-2,5 STYRENE

A - Influence de la nature de l'amorceur

Solvant : chlorure de méthylène

θ = -68°

[M] = 0,12

[A] = 0,10

Tableau 23

amorceur	t en mn	R %	[η]	remarques
BF_3Et_2O	10	16	-	voir étude particulière
$TiCl_4$	7	90	0,15	
$SnCl_4$	5	90	0,10	
H_2SO_4	5	0	-	
$AlCl_3$	5	90	0,19	
BF_3Me_2O	10	0	-	
BF_3 gaz	10	80	0,06	

Nous avons fait notre étude avec le tétrachlorure de titane.

B - Etude de l'influence de la concentration en monomère

[A] = 0,10

θ = -70°

solvant : CH_2Cl_2

tableau 24

fig. 18

[M]	R	[η]
0,12	90	0,15
0,17	90	0,19
0,24	90	0,21
0,36	90	0,22

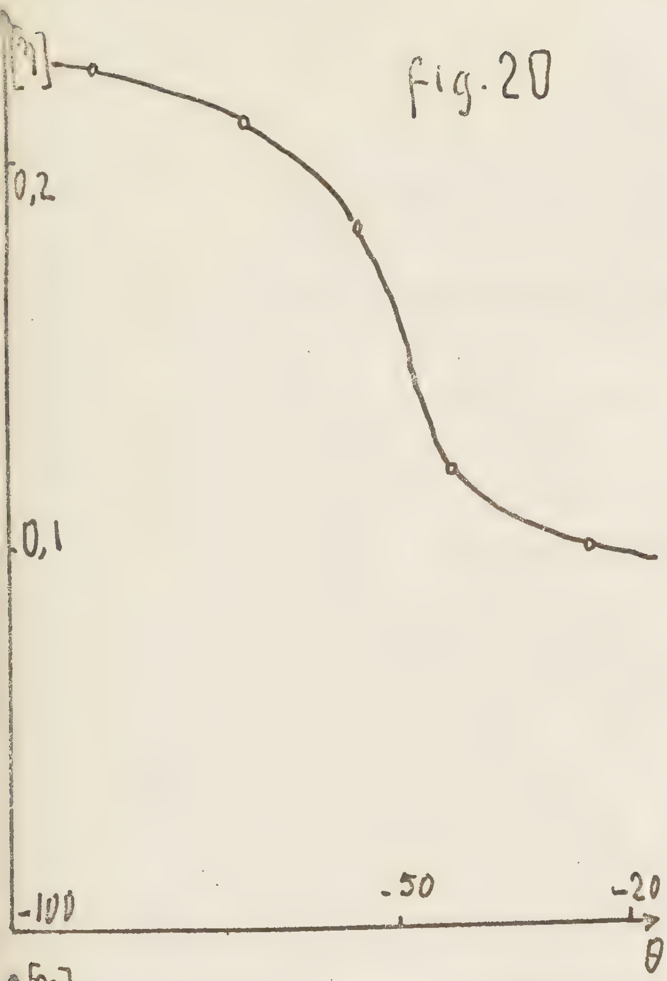


fig. 20

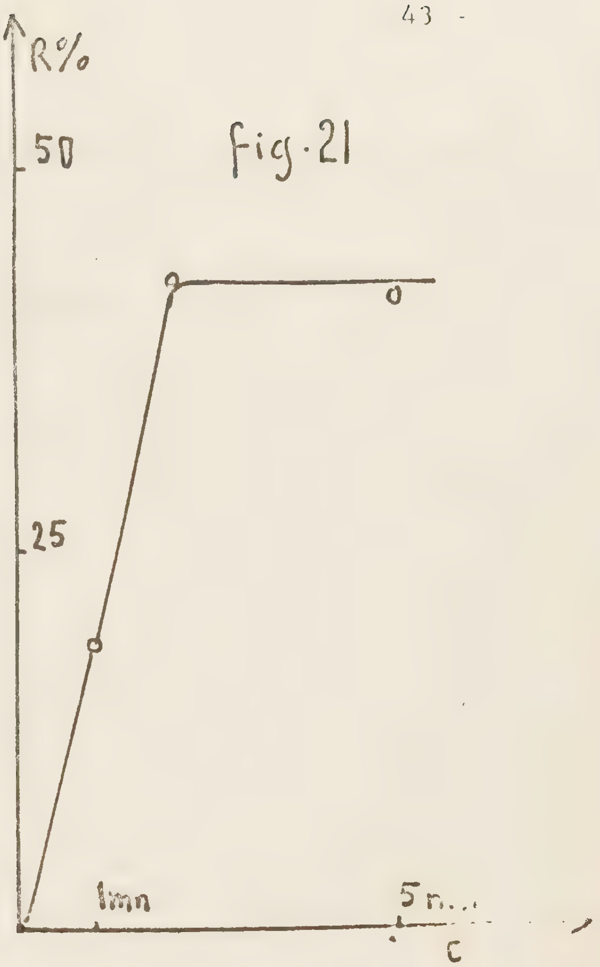


fig. 21

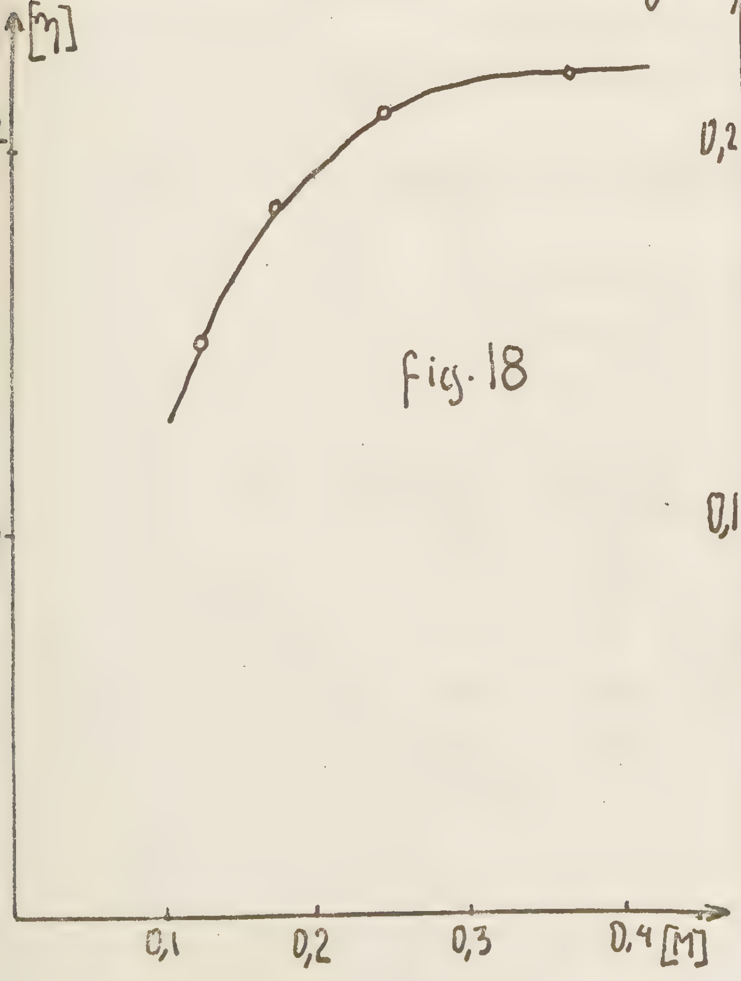
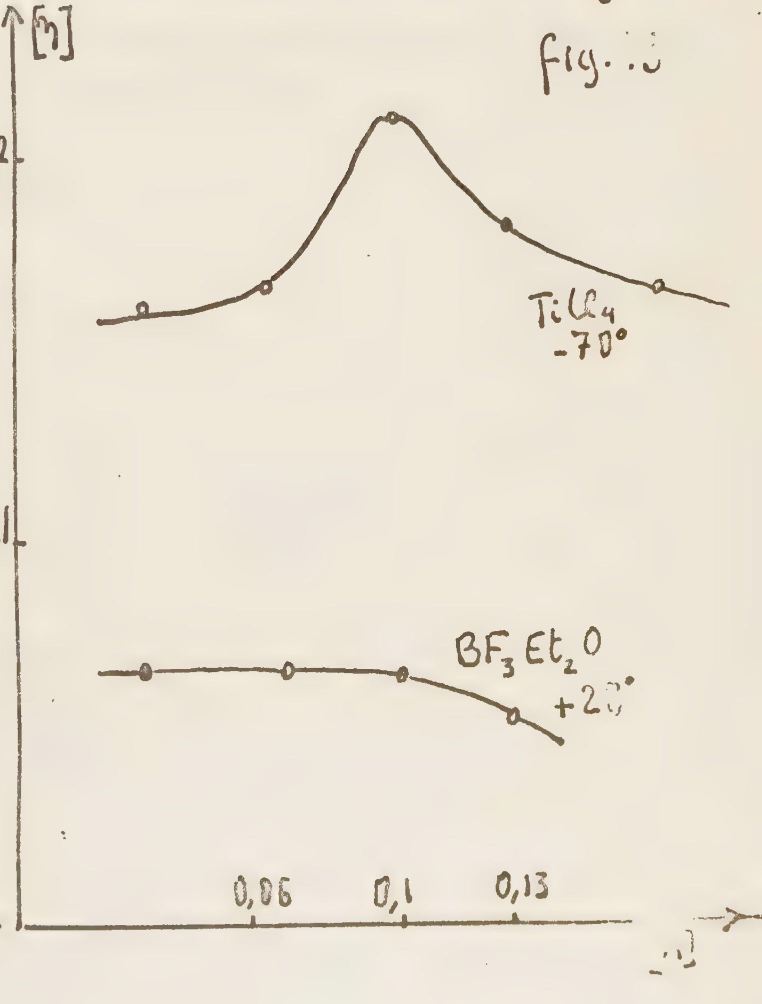


fig. 18



La viscosité croît avec $[M]$ jusqu'à un pallier à partir de $[M]$ = 0,25.

C - Influence de la concentration en amorceur

$[M]$ = 0,24
θ = -70°
t = 5 mn

Dans tous les cas, R = 100 %.

A	$[\eta]$
0,033	0,16
0,066	0,17
0,10	0,21
0,13	0,18
0,17	0,17

tableau 25

fig. 19

La viscosité est relativement peu affectée par la variation de $[A]$. On a un maximum de $[\eta]$ pour $[A]$ = 0,10.

D - Influence de la température

$[M]$ = 0,24
$[A]$ = 0,10
t = 5 mn

θ°C	R %	$[\eta]$
-25	100	0,10
-44	100	0,12
-55	100	0,18
-70	100	0,21
-92	25	0,22

tableau 26

fig. 20

La viscosité augmente quand la température diminue. Cependant à partir de -90°, la réactivité du monomère est considérablement diminuée et la viscosité n'augmente plus beaucoup. C'est pourquoi nous n'avons pas fait d'essais à plus basse température.

E - Essai de coamorçage

Nous avons fait un essai de coamorçage par l'acide trichloracétique dans les conditions décrites en I - B 1.

$[M] = 0,24$

$[A] = 0,10$ (BF_3Et_2O)

$[CoA] = 0,010$ (CCl_3COOH)

$\theta = -70°$

$t = 10$ mn

$R = 20$ %

Nous n'avons pas d'effet de coamorçage sensible.

F - Influence de la nature du solvant de polymérisation

$[M] = 0,24$

$[A] = 0,10$

$\theta = -66°$

Pour les deux essais, R = 90 %.

tableau 27

solvant	$[\eta]$
CH_2Cl_2	0,21
C_2H_5Cl	0,20

La nature du solvant de polymérisation semble avoir peu d'influence sur la viscosité intrinsèque.

G - Etude des polymérisations amorcées par l'éthérate éthylique de trifluorure de bore

1°) Cinétique

$[M] = 0,12$

$[A] = 0,10$

$\theta = -40°$

t en mn	R %
1	19
2	43
5	41

tableau 28

fig. 21

On obtient toujours le même genre de courbe. Le rendement croît assez rapidement jusqu'à une valeur limite qui ne dépend que de la température de polymérisation.

2°) Influence de la température de polymérisation

$[M] = 0,12$

$[A] = 0,10$

solvant : CH_2Cl_2

θ°C	R %
+20	84
0	70
-20	58
-40	41
-50	31
-66	15

tableau 29

fig. 22

La variation du rendement définitif est sensiblement une fonction linéaire de la température. Si on extrapole la courbe aux basses températures, on voit que la polymérisation cesse pour $\theta = -80°C$. Nous étions arrivés, par un chemin différent, à un résultat identique pour le diméthoxy-3,4 styrène (I - G 6).

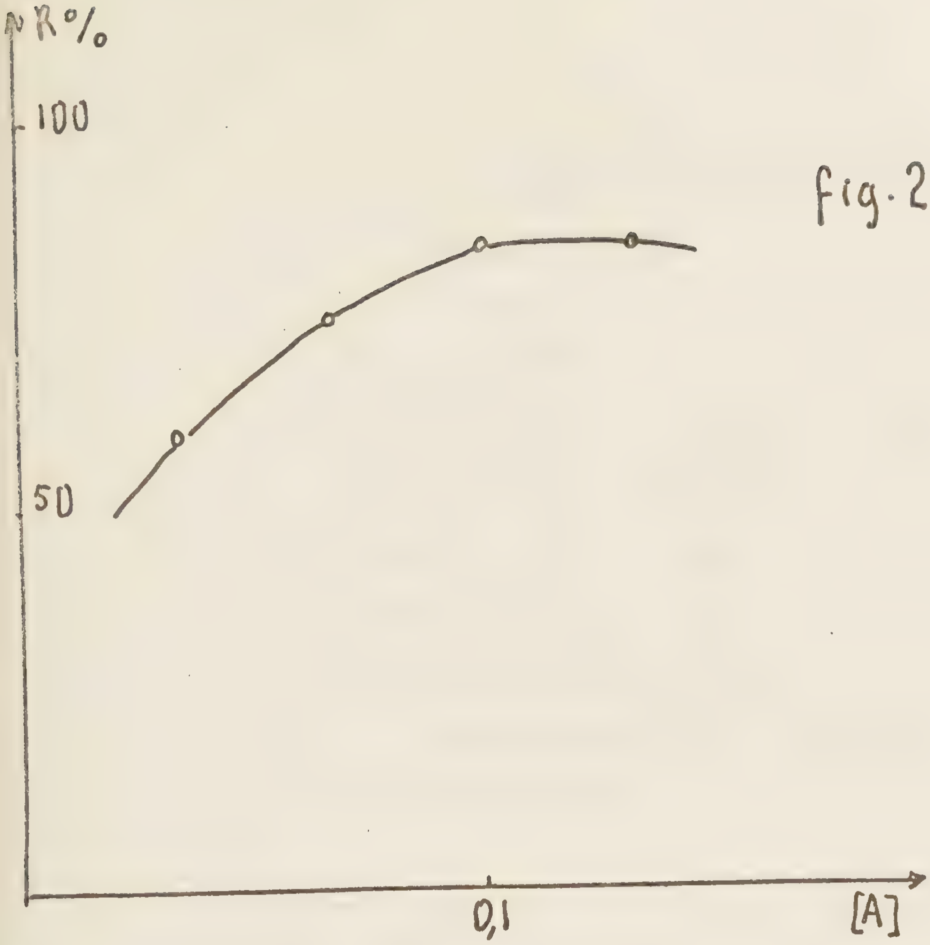


fig. 23

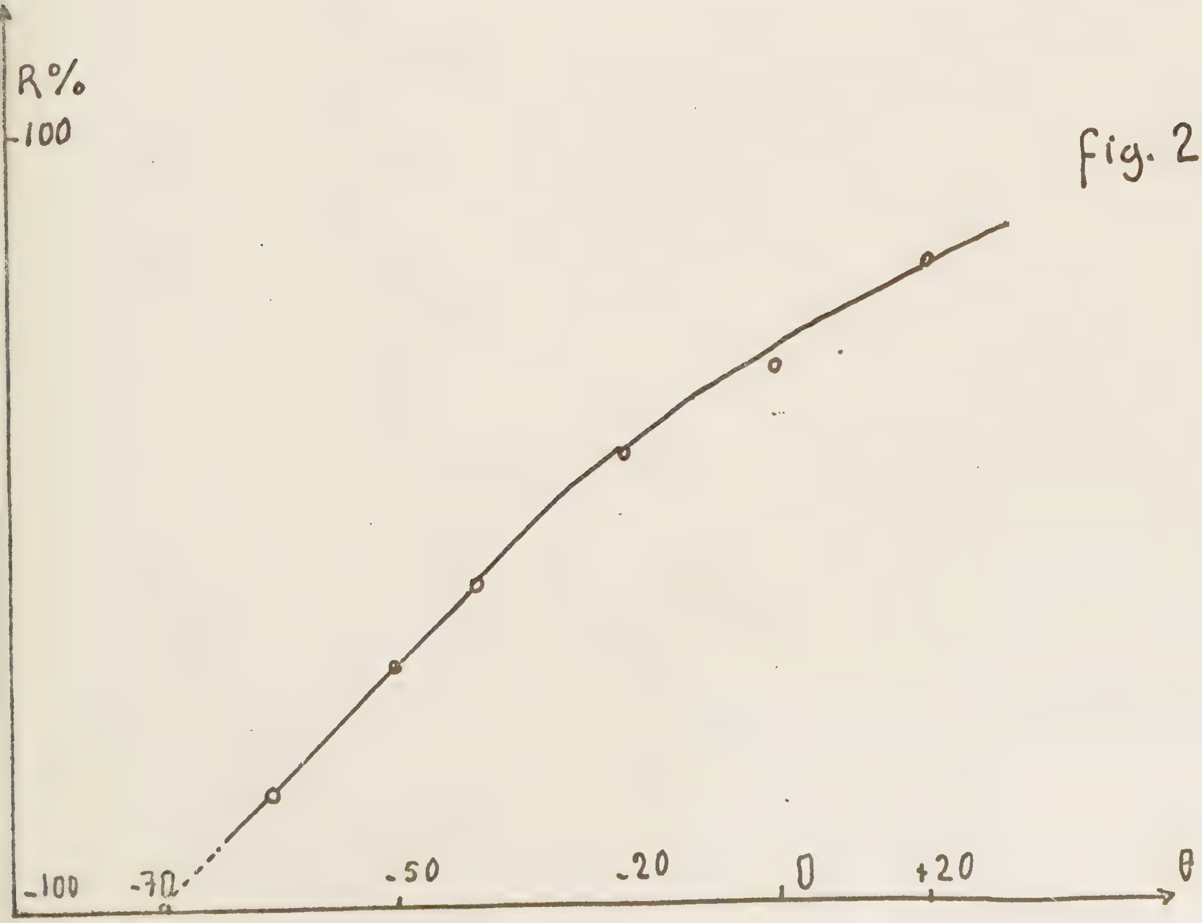


fig. 22

3°) <u>Influence de la concentration en amorceur</u>

$[M] = 0,24$

$\theta = +20°$

$t = 10$ mn

$[A]$	R %	$[\eta]$
0,033	60	0,07
0,066	75	0,06
0,10	85	0,06
0,13	85	0,05

tableau 30

fig. 19 et 23

La variation de $[A]$ a peu d'influence sur la viscosité qui reste très faible.

IV - POLYMERISATION CATIONIQUE DU TRIMETHOXY-2,3,4 STYRENE

A - Influence de la nature de l'amorceur

Solvant : chlorure de méthylène

$\theta = -72°$

$[M] = 0,206$

$[A] = 0,10$

tableau 31

amorceur	t en mn	R %	$[\eta]$	Remarques
$TiCl_4$	60	0		voir étude ultérieure
BF_3Et_2O	30	90	0,25	
BF_3Me_2O	30	80	0,27	
$SnCl_4$	15	38		
	40	40	0,17	
H_2SO_4	30	60		
	60	65	0,11	
$AlCl_3$	30	70	0,16	
BF_3 gaz	30	80		insoluble *

* Le spectre I.R. présente des OH.

B - Etude cinétique

L'étude a été faite en utilisant l'éthérate éthylique de trifluorure de bore comme amorceur.

1°) Allure de la courbe des rendements en fonction du temps

$[M] = 0,21$

$[A] = 0,10$

$\theta = -66°$

t en mn	R %
1,5	3
3	30
5	61
10	75
20	88

tableau 32

fig. 24

On observe une période d'induction de 1 minute 30 pendant laquelle la polymérisation n'a pas lieu ou est très lente. Puis, la réaction démarre véritablement et est assez rapide pendant 5 mn. Ensuite, la vitesse diminue et on peut considérer la réaction comme totale au bout de 30 minutes.

Dans l'étude cinétique qui va suivre, la vitesse sera définie par la pente de la tangente à la deuxième partie de la courbe prise à l'origine de celle-ci, c'est-à-dire à la fin de la période d'induction. Il s'agit donc de la vitesse de début de polymérisation.

2°) Etude en fonction de la température

$[M] = 0,103$

$[A] = 0,10$

Solvant : CH_2Cl_2

tableau 33

fig. 25 et 26

θ°C	$V \times 10^3$ précision : 10 %
-90	0
-85	0,5
-76	6
-66	20
-56	25
-50	55
-46	72

L'extrapolation aux basses températures montre que la vitesse devient nulle pour une température comprise entre -85 et -90°.

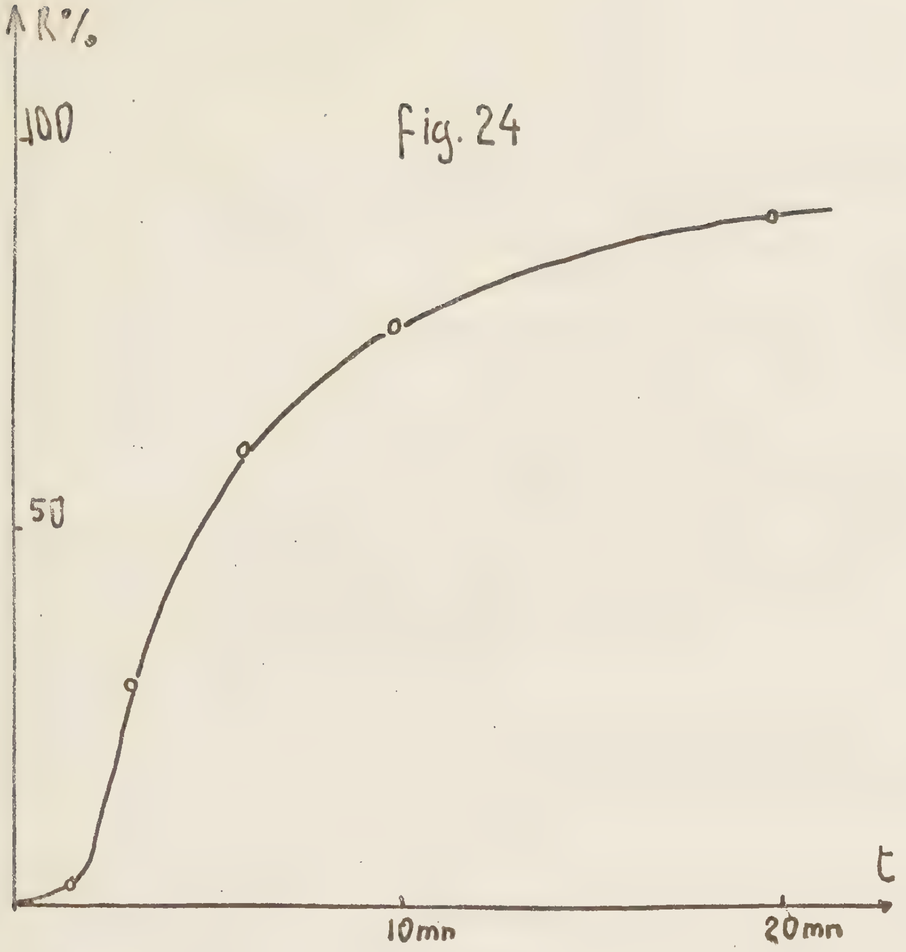


fig. 24

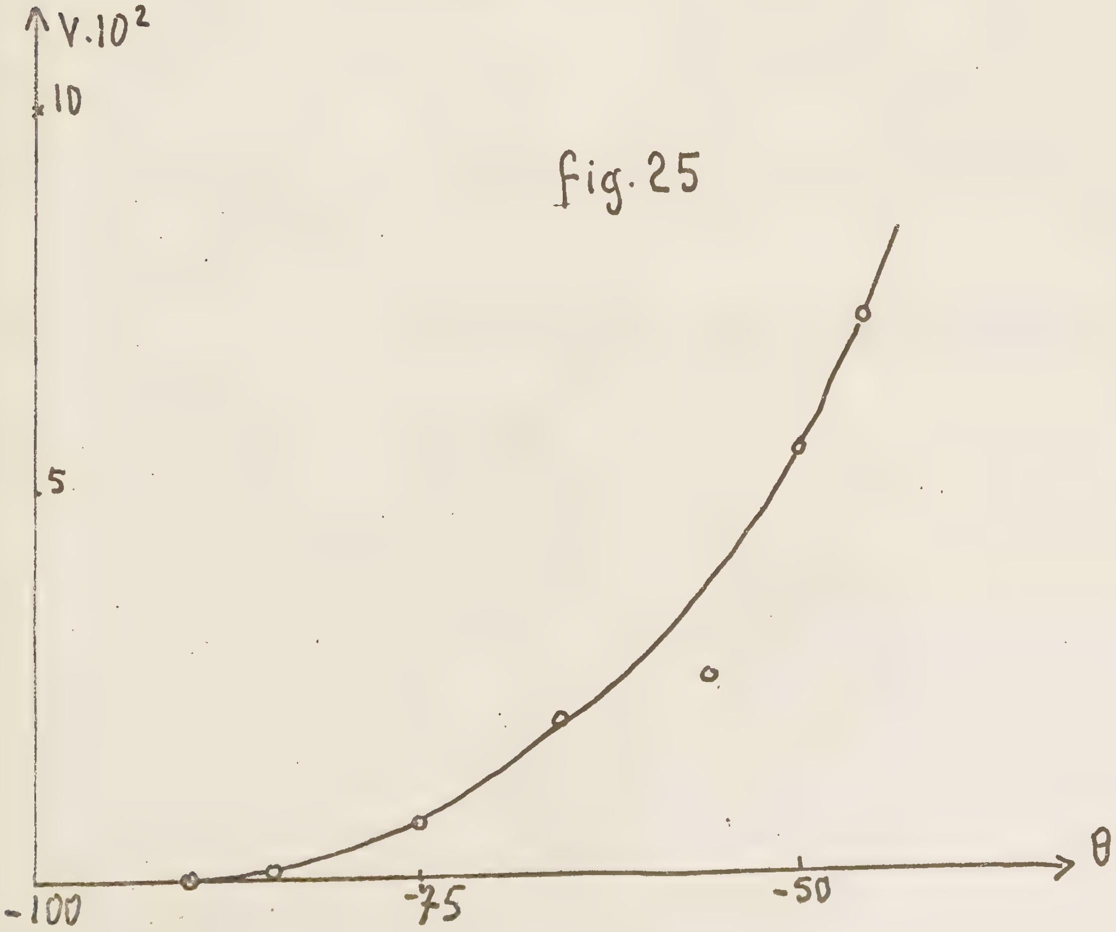


fig. 25

Si on trace Log V en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient, avec une précision de 8 %, une droite répondant à l'équation suivante :

$$\text{Log } V = 3{,}75 \cdot 10^3 \ \frac{1}{T} + C$$

Ce qui donnerait une énergie d'activation :

$$E = 7{,}5 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

Nous trouvons un ordre de grandeur tout à fait comparable aux réactions du même type. Il est toutefois difficile de donner la signification exacte de cette grandeur car la vitesse mesurée n'est pas la vitesse de propagation mais le résultat global de plusieurs réactions simultanées.

3°) Etude de l'influence d'un coamorceur

[M] = 0,10

[A] = 0,10

θ = -66°

tableau 34

fig. 27

[CoA]	V x 10^3
0	20
0,003	15
0,010	14

On constate que l'acide trichloracétique fait diminuer la vitesse.

4°) Etude de l'influence de la concentration en monomère

[A] = 0,10

θ = -66°

[M]	V x 10^3
0,10	20
0,14	29
0,21	36
0,25	43
0,29	47

tableau 35

fig. 28

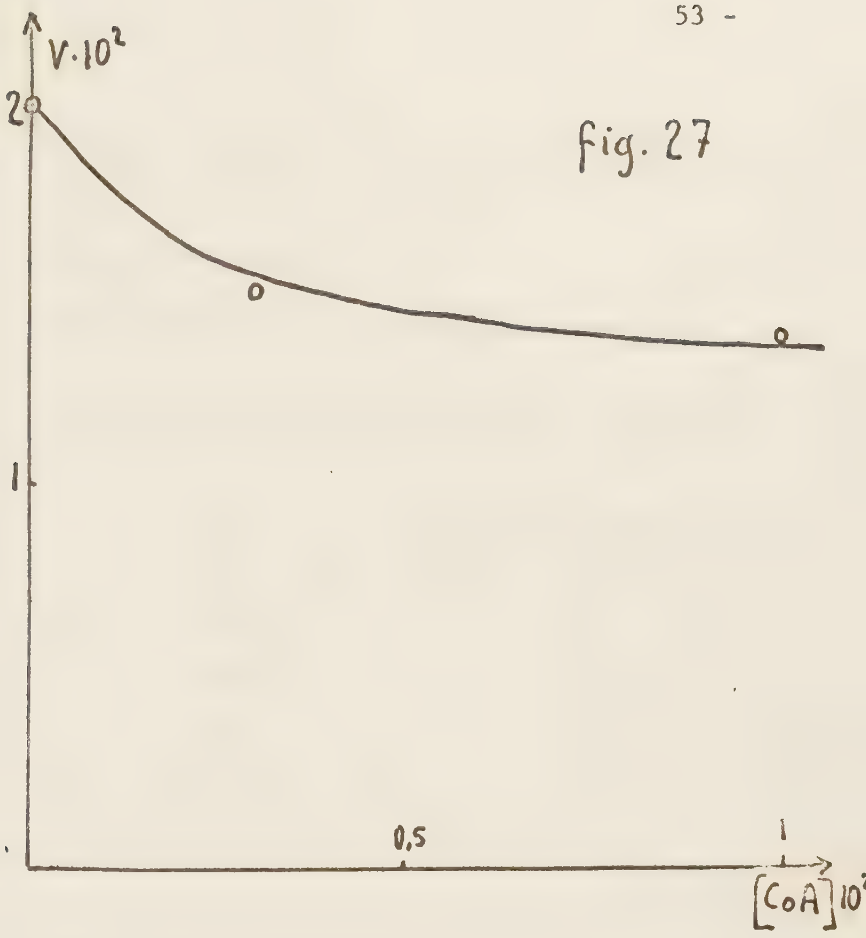

V·10²
2
1
0,5
1
[CoA] 10

fig. 27

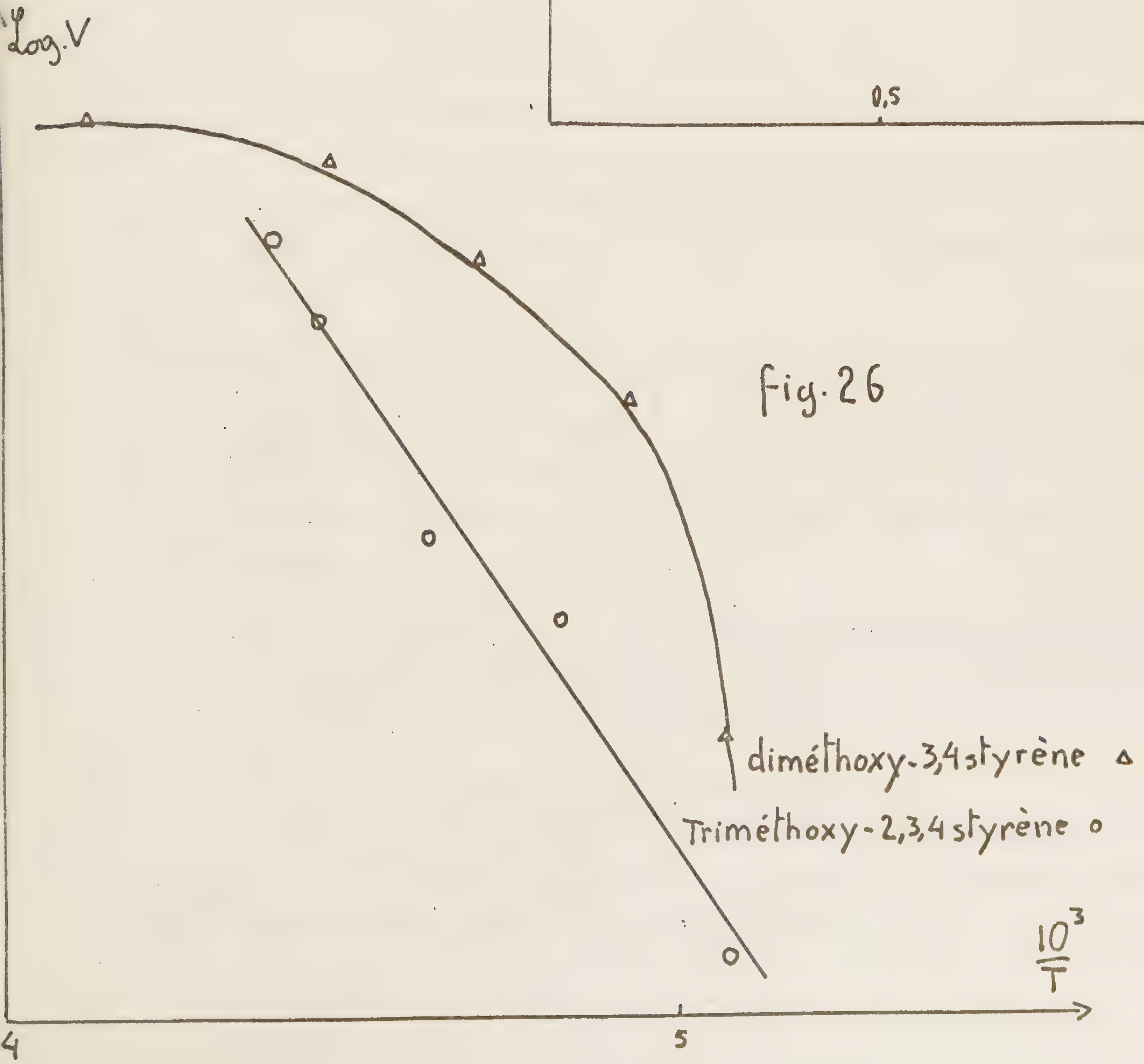

Log. V
diméthoxy-3,4 styrène △
Triméthoxy-2,3,4 styrène o
10³/T
4
5

Fig. 26

On obtient une droite avec une précision de 5 % représentée par l'équation :

$$V = 0,145\ M + 0,007$$

La vitesse est du premier ordre par rapport au monomère.

5°) Etude de l'influence de la concentration en amorceur

$[M] = 0,10$
$\theta = -66°$
Solvant : CH_2Cl_2

tableau 36

fig. 29 et 30

$[A]$	$V \times 10^3$	période d'induction en mn
0,033	12	6,5
0,066	16	2,3
0,10	20	1,8
0,17	23	1,5

La courbe (29) présente une concavité vers le bas.

Si on représente graphiquement les résultats en coordonnées bilogarithmiques, on obtient, avec une précision de 5 %, une droite de pente 0,42 (fig. 29 bis), $V = k\,[A]^{0,42}$ à 5 % près dans le domaine étudié.

La courbe représentant la période d'induction en fonction de la concentration en amorceur est également intéressante. On voit que cette période d'induction devient très grande si la concentration en amorceur descend en-dessous d'une certaine valeur ($[A] \approx 0,03$), puis devient indépendante de $[A]$ pour les fortes concentrations en amorceur.

L'existence de cette période d'induction peut être attribuée à la formation d'un complexe entre l'amorceur et le monomère avant que la polymérisation ne débute véritablement.

6°) Influence de la pureté du solvant

Un essai a été fait avec du chlorure de méthylène purifié par la méthode décrite par Nguyen Anh Hung (5).

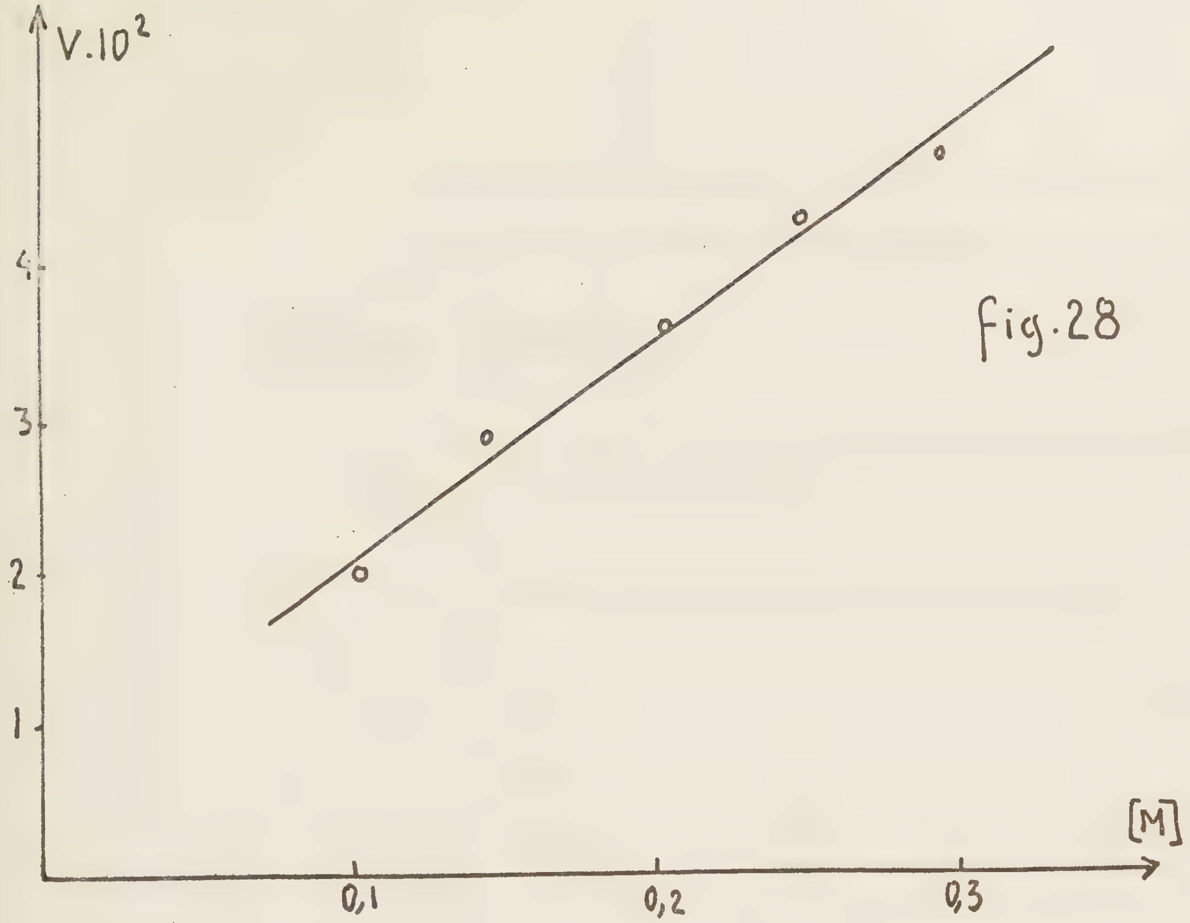


fig.28

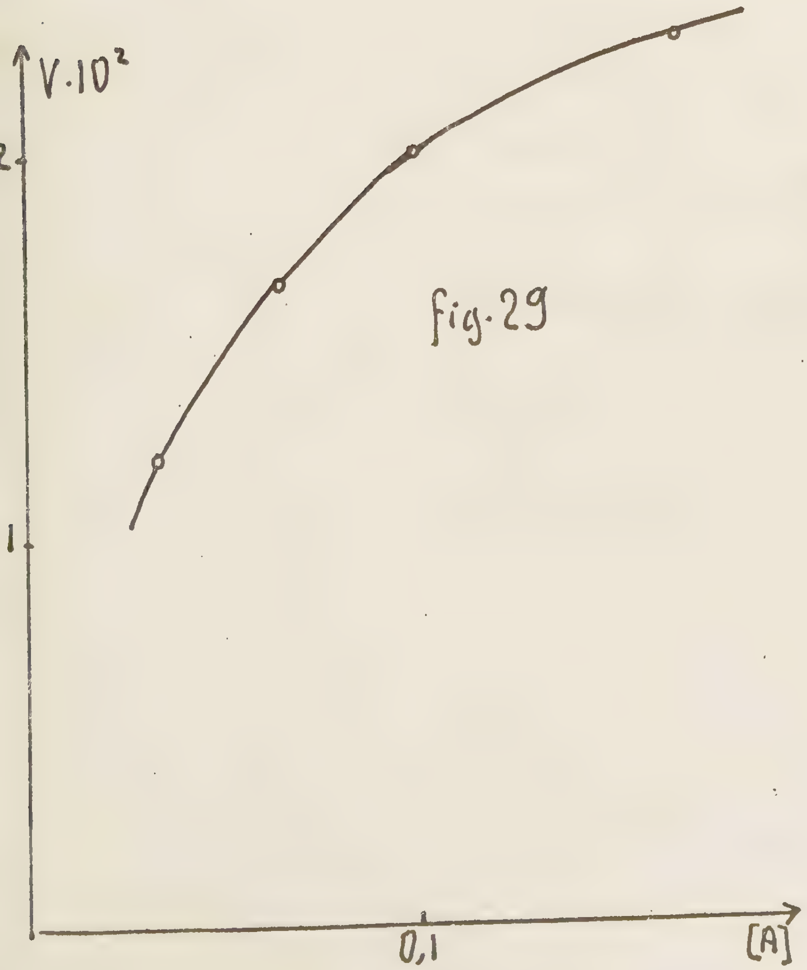


fig.29

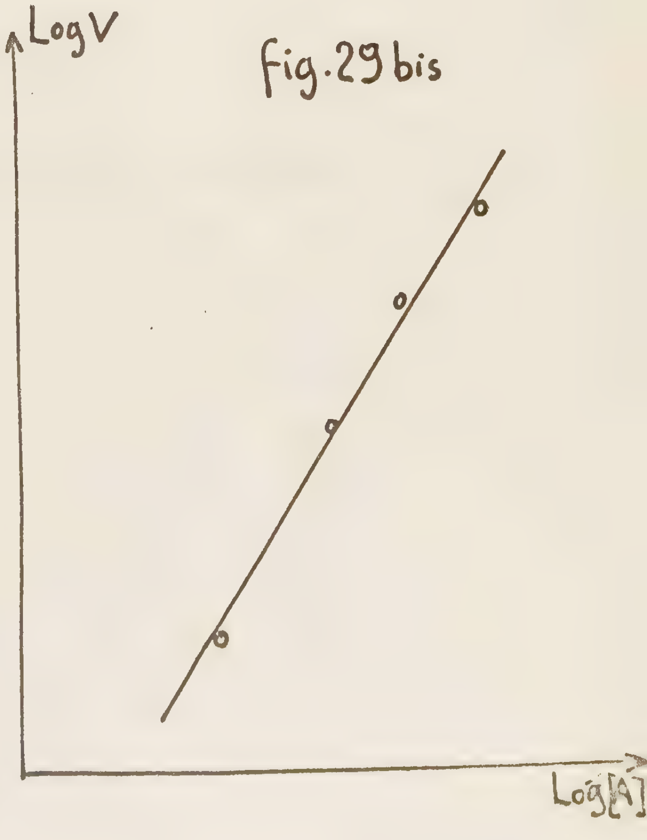


Fig.29 bis

La vitesse elle-même n'est pas sensiblement modifiée.

La période d'induction est légèrement diminuée.

C - Etude viscosimétrique

Tous les essais ont été faits avec l'éthérate éthylique de trifluorure de bore comme amorceur.

1°) Influence de la concentration en amorceur

$[M] = 0,21$
$\theta = -68°$
t = 30 mn

$[A]$	$[\eta]$
0,033	0,25
0,066	0,26
0,10	0,25
0,13	0,22
0,16	0,20

tableau 37

fig. 31

La viscosité varie peu avec $[A]$.

2°) Influence de la concentration en monomère

$[A] = 0,066$
$\theta = -68°$
Solvant : CH_2Cl_2
t = 30 mn

$[M]$	$[\eta]$
0,10	0,19
0,12	0,21
0,16	0,21
0,21	0,26
0,29	0,29
0,35	0,33

tableau 38

fig. 32

La variation est linéaire à 8 % près.

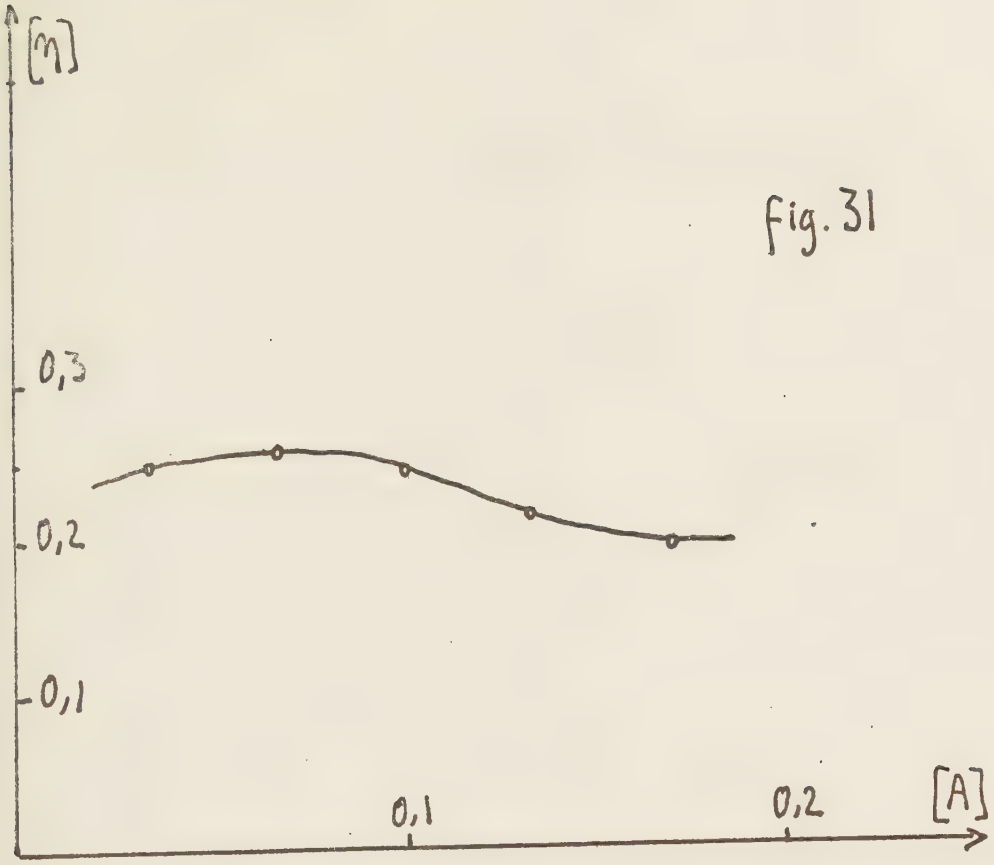


fig. 31

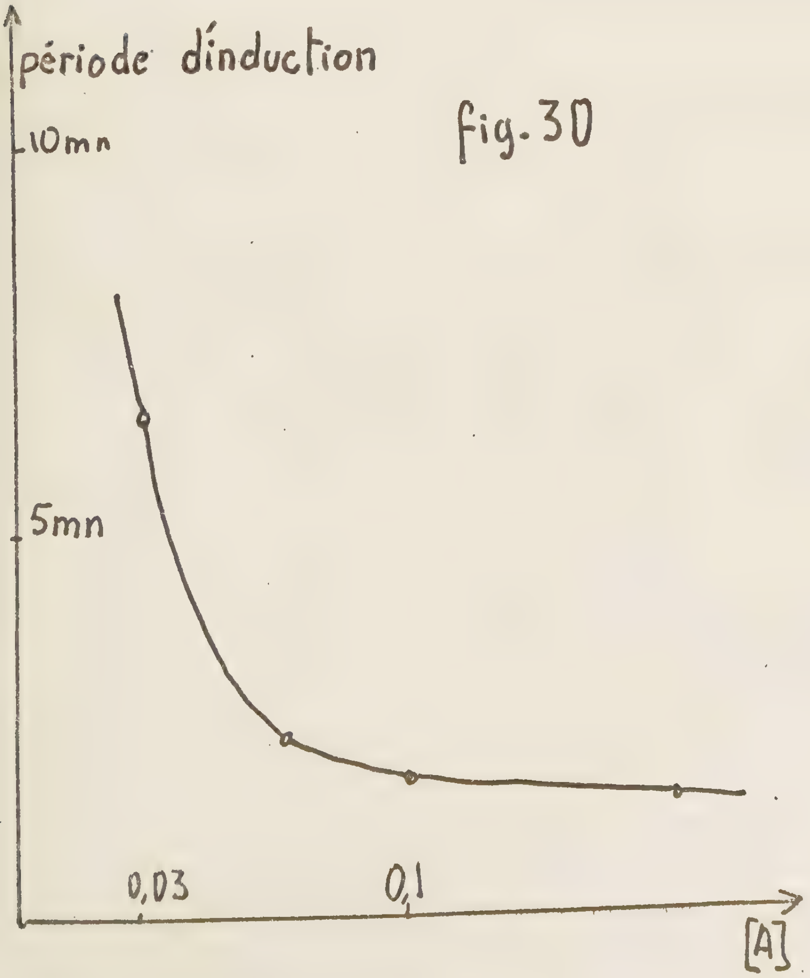


fig. 30

3°) Influence de la température

[M] = 0,14

[A] = 0,066

Solvant : CH_2Cl_2

θ	[η]
-36	0,13
-45	0,18
-56	0,21
-68	0,26

tableau 39

fig. 33

La variation est linéaire à 5 % près.

4°) Essais de coamorçage dans divers solvants

Nous avons utilisé comme coamorceur l'acide trichloracétique.

[M] = 0,14

[A] = 0,066 (BF_3Et_2O)

θ = -68°

a) dans le chlorure de méthylène

[CoA] x 10^4	[η]
0	0,26
29	0,25
55	0,21

tableau 40

fig. 34

On n'observe pas d'effet de coamorçage.

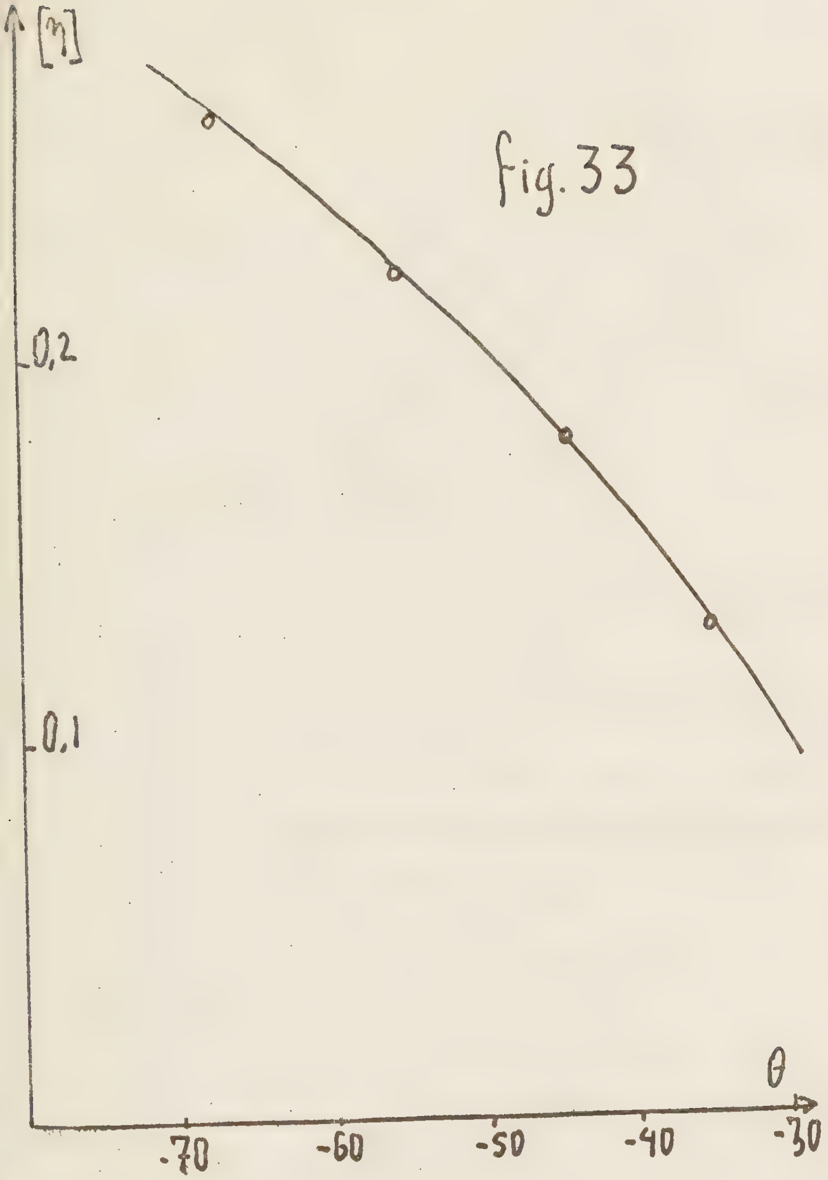


fig. 33

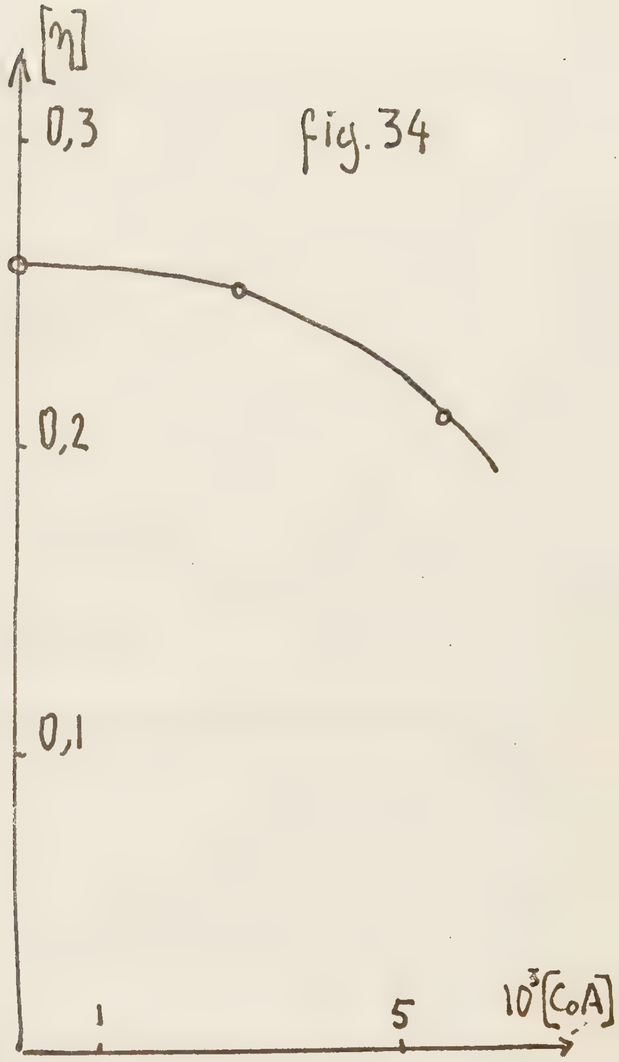


fig. 34

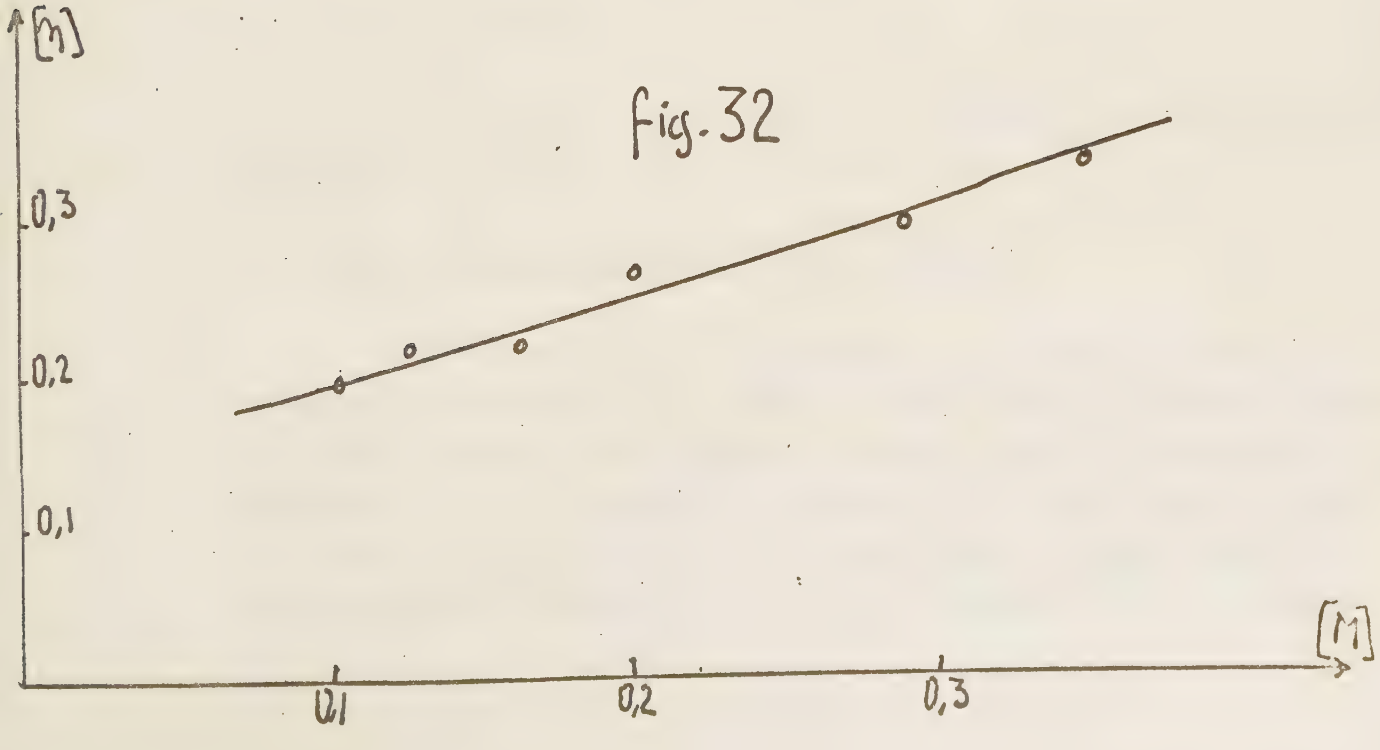


fig. 32

b) dans le chlorure d'éthyle

[M] = 0,21

[A] = 0,10

[CoA]	[η]
0	0,26
0,014	0,22

tableau 41

On n'observe pas d'effet de coamorçage.

5°) Influence de la pureté du solvant

Un essai a été fait avec du chlorure de méthylène purifié par la méthode décrite par Nguyen Anh Hung (5).

[M] = 0,144

[A] = 0,066

θ = -68°

Solvant	[η]
CH_2Cl_2 ordinaire distillé	0,26
CH_2Cl_2 purifié	0,15

tableau 42

Les impuretés contenues dans le chlorure de méthylène ordinaire sembleraient donc jouer le rôle de coamorceur.

D - Etude de l'action du tétrachlorure de titane

Nous avons vu que le triméthoxy-2,3,4 styrène ne donnait pas de hauts polymères avec $TiCl_4$, même en excès et même à température ambiante On obtient toujours de bas polymères (surtout dimères et trimères). Lorsqu'on mélange le monomère et l'amorceur, on obtient dans le chlorure de méthylène un précipité épais fortement coloré en rouge. Nous nous sommes attachés à déterminer la nature et les propriétés de ce composé.

1°) <u>Préparation du composé $TiCl_4$ - triméthoxy-2,3,4 styrène</u>

A une solution de monomère dans le chlorure de méthylène, on ajoute un large excès de $TiCl_4$. Le précipité obtenu est filtré sous azote sec et sur verre fritté. On lave au chlorure de méthylène. Le produit est ensuite séché et isolé en atmosphère sèche.

2°) <u>Stabilité</u>

Le produit obtenu possède une stabilité exceptionnelle si on le compare aux autres composés organiques du tétrachlorure de titane. Il commence à se dégrader lentement à partir de 80°C. La difficulté de sa manipulation ne réside donc pas dans sa stabilité mais dans sa très grande sensibilité à l'hydrolyse.

Dans l'atmosphère ambiante, le composé s'hydrolyse en quelques secondes en dégageant une fumée blanche et une odeur suffocante.

Nous n'avons trouvé aucun solvant organique pouvant dissoudre ce composé. Il est insoluble dans le chlorure de méthylène, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone.

3°) <u>Analyse</u>

Du fait de l'absence de solvant, nous n'avons pas pu enregistrer les spectres d'absorption infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire. En revanche, nous avons mis au point un certain nombre de méthodes simples pour déterminer sa formule brute. Toutes ont donné le même résultat, à savoir que nous sommes en présence d'un complexe équimolaire $TiCl_4$ - triméthoxy-2,3,4 styrène.

a) <u>Méthode par précipitation</u>

Nous utilisons le fait que le complexe est insoluble et que la présence de monomère est facilement décelable par la précipitation de ce complexe. La méthode consiste à déterminer la quantité nécessaire et suffisante de $TiCl_4$ pour précipiter totalement une quantité connue de monomère. Cette méthode donne 1,1 mole de $TiCl_4$ pour 1,0 mole de monomère.

b) Détermination de la teneur en titane

Le complexe préparé avec un léger excès de $TiCl_4$, lavé au chlorure de méthylène, est détruit par l'acide nitrique pur fumant et chaud. La destruction est répétée jusqu'à ce qu'on obtienne une poudre blanche d'oxyde de titane TiO_2. On pèse alors cette poudre et on en déduit la teneur en titane du complexe. On obtient entre 1,15 et 1,2 moles de Ti par mole de monomère. Cet excès peut s'expliquer par le fait qu'il est difficile de détruire complètement les parties organiques.

c) Détermination de la teneur en chlore

Le complexe fraîchement préparé sur une quantité connue de monomère est immergé dans une solution aqueuse de formiate de sodium. Les chlorures sont dosés en retour par le thiocyanate de sodium et le nitrate d'argent.

On obtient 4 $(0,93 \pm 0,01)$ moles de chlore par mole de monomère.

d) Dosage du complexe par l'alcool éthylique

On sait que l'alcool éthylique donne avec $TiCl_4$ dans un premier temps $TiCl_2(OC_2H_5)_2$. Nous déterminons la quantité d'alcool éthylique nécessaire pour décomposer une quantité connue de complexe. La fin de la réaction est mise en évidence par la disparition de tout composé insoluble.

Nous avons déterminé qu'il faut $(2,1 \pm 0,1)$ moles d'alcool éthylique pour décomposer 1 mole de complexe.

Conclusion : Les 4 méthodes précédentes nous permettent de dire que nous avons préparé un composé équimolaire $TiCl_4$ - triméthoxy-2,3,4 styrène.

4°) Etude du complexe utilisé comme amorceur

Il était légitime de penser que le complexe précédemment mis en évidence possédait une constante de dissociation, faible sans doute,

mais non nulle pour l'équilibre suivant :

$$(MeO)_3C_6H_2CHCH_2,\ TiCl_4 \rightleftharpoons (MeO)_3C_6H_2CHCH_2 + TiCl_4$$

Le complexe en suspension dans un solvant devait donc libérer une certaine quantité de $TiCl_4$, lui-même capable d'amorcer la polymérisation d'un autre monomère. Cette hypothèse s'est avérée juste dans un certain nombre de cas.

Dans tous les essais de l'étude suivante, nous avons travaillé avec une "concentration" en complexe constante et égale à 0,10 mole l^{-1}. Le complexe étant en suspension, ce dernier chiffre ne donne pas la concentration véritable qui est constante dès que la solution est saturée en complexe. Cependant, pour avoir une meilleure reproductibilité, nous avons toujours travaillé avec un excès constant de complexe insoluble.

a) Essai d'amorçage du styrène

θ = -72°
t = 7 h
$[C_6H_5CHCH_2]$ = 0,38
R = 2 %

Le spectre infra-rouge du polymère obtenu présente les caractéristiques des deux homopolymères.

b) Essai d'amorçage du diméthoxy-2,5 styrène

θ = -72°
t = 40 mn
$[MeO_2C_6H_3CHCH_2]$ = 0,12
R = 30 %

Nous avons obtenu un polymère présentant un spectre infra-rouge ayant les caractéristiques des deux homopolymères.

c) Etude de l'amorçage de l'acénaphtylène

Dans tous les cas, nous avons obtenu un polymère ayant un spectre infra-rouge présentant les caractéristiques des deux homopolymères. Une quantité variable de produit est réticulée (insoluble). Les solutions de polymères dans le benzène sont fluorescentes.

α) Etude en fonction de la température

θ	t en mn	R %	fraction insoluble du polymère	[η]
-70	22	6		
-50	22	18		
-23	40	31	0,45	0,055
+15	22	57	0,06	0,085
+40	22	54	0,34	

tableau 43

fig. 35

[Acénaphtylène] = 0,13

Entre +15 et -70°, la courbe des rendements en fonction de la température est sensiblement linéaire. Une extrapolation aux basses températures donne un rendement nul pour une température de -80°C. Cela confirme le résultat obtenu en IV - B 2.

Le fait que nous ayons une proportion importante et variable de parties insolubles nous empêche de faire une étude viscosimétrique significative.

β) Influence de la concentration en acénaphtylène

θ = +15°

t = 20 mn

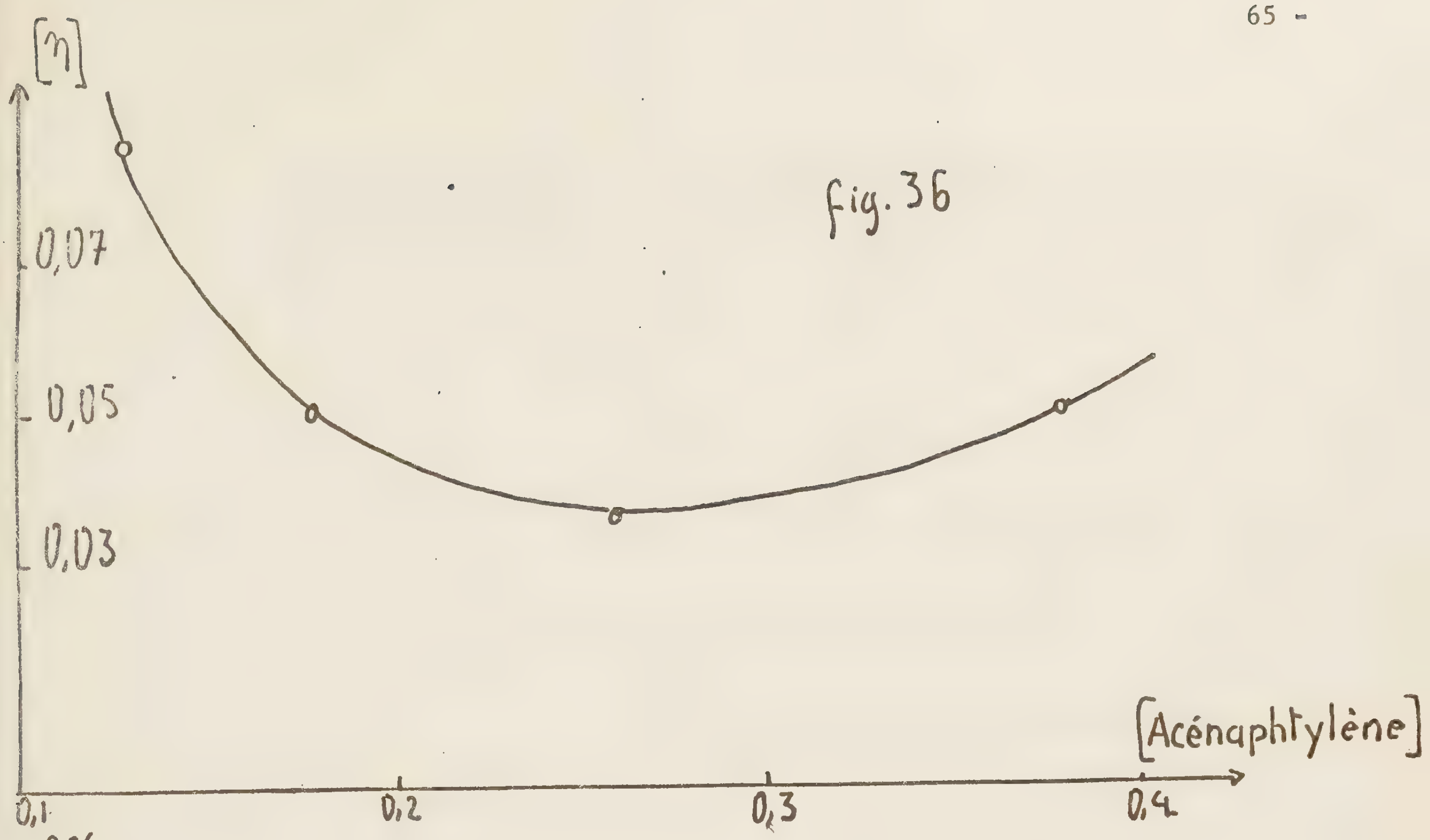


fig. 36

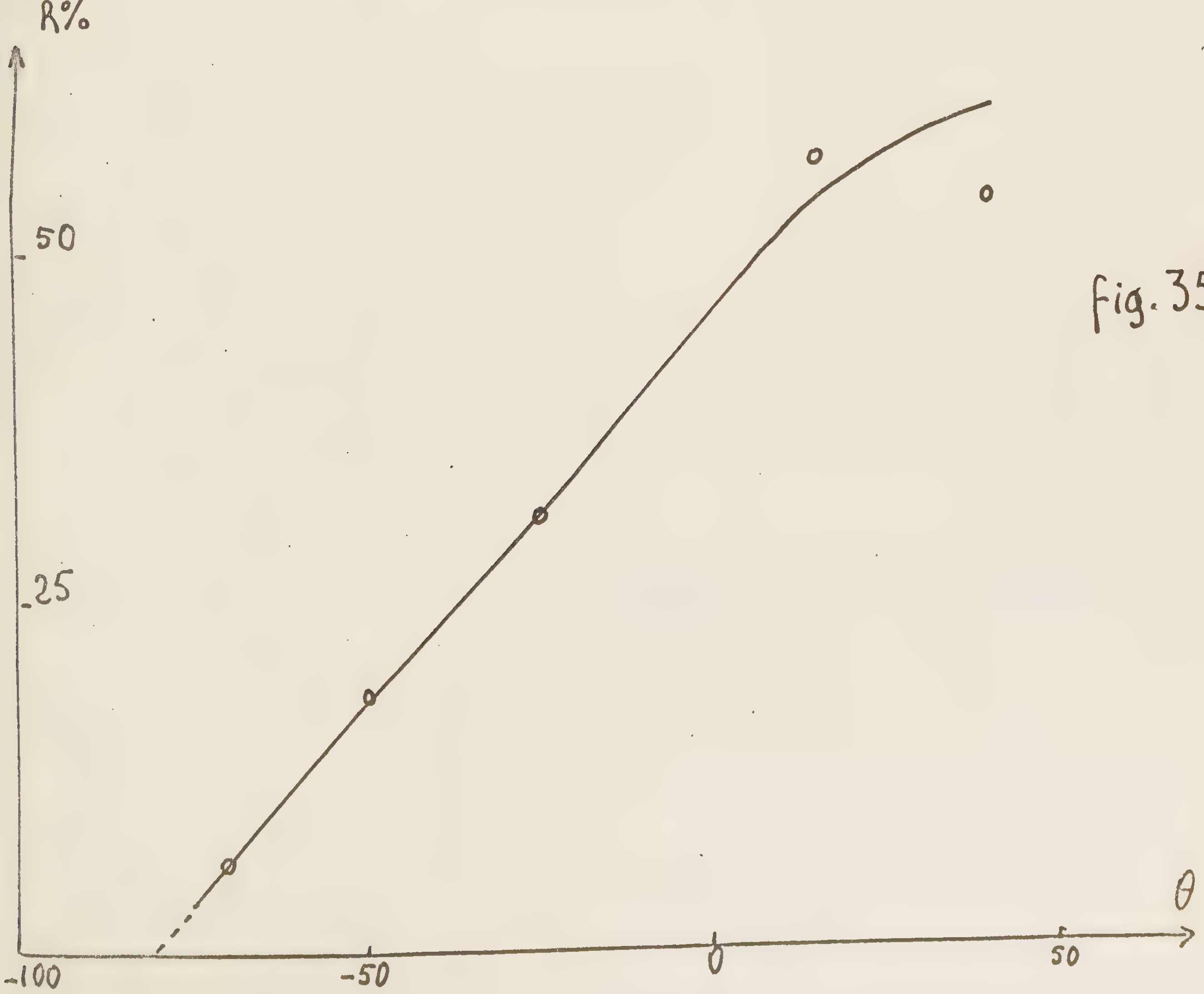


fig. 35

[Acénaphtylène]	R %	fraction insoluble du polymère	[η]
0,13	57	0,06	0,09
0,18	59	0,04	0,05
0,26	53		
0,34	80	0,12	0,03
0,39	65	0,04	0,05
0,48	43		

tableau 44

fig. 36

d) Etude de l'amorçage de l'indène

α) Etude en fonction de la température

[Indène] = 0,17
t = 20 mn

tableau 45

fig. 37

θ	R %
-64	8
-53	4
-21	18
-3	41
+15	45

La variation du rendement en fonction de la température n'est pas très régulière. Cependant, si on extrapole la droite moyenne aux basses températures, on observe que le rendement s'annule pour une température de -75° ± 5°. Cela confirme les résultats obtenus en IV - B 2 et IV - D 4 α .

β) Etude en fonction de la concentration en indène

θ = -3°C
t = 20 mn

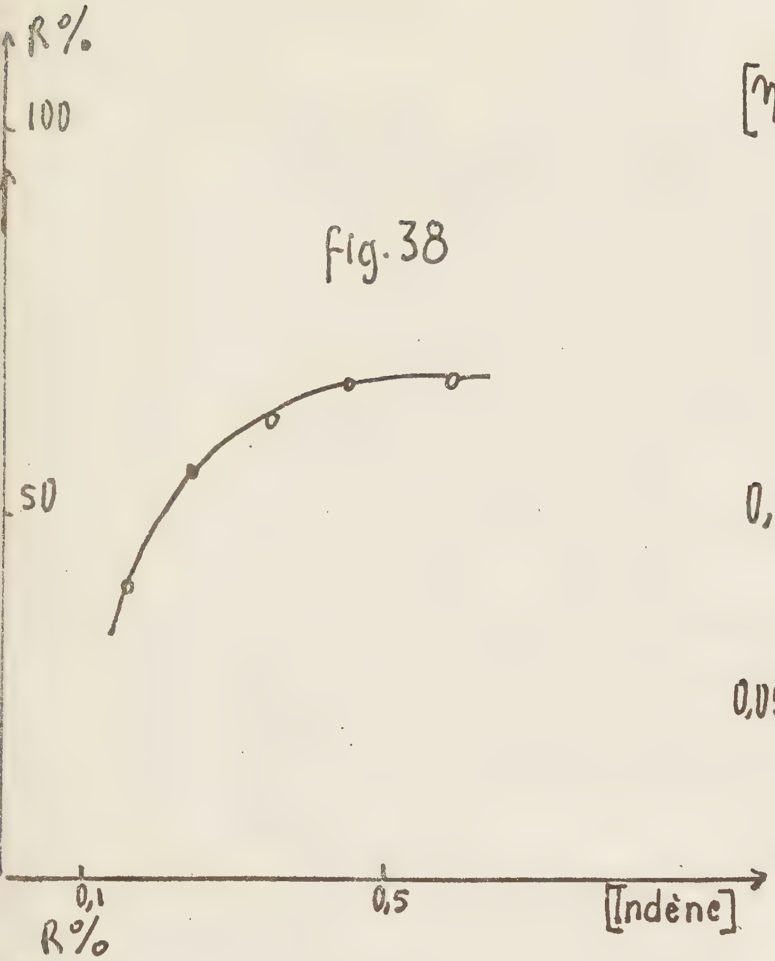


fig.38

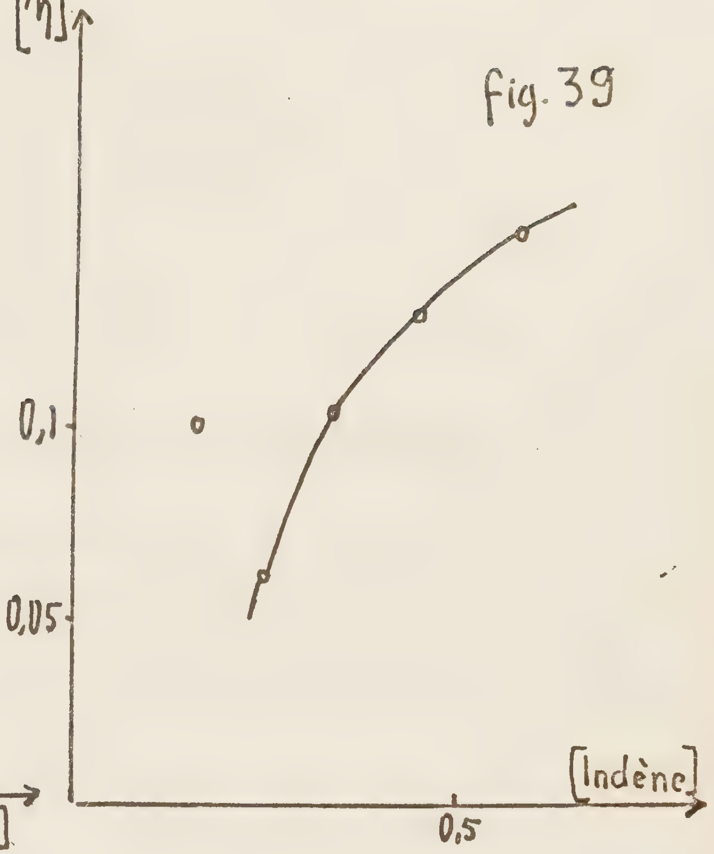


fig.39

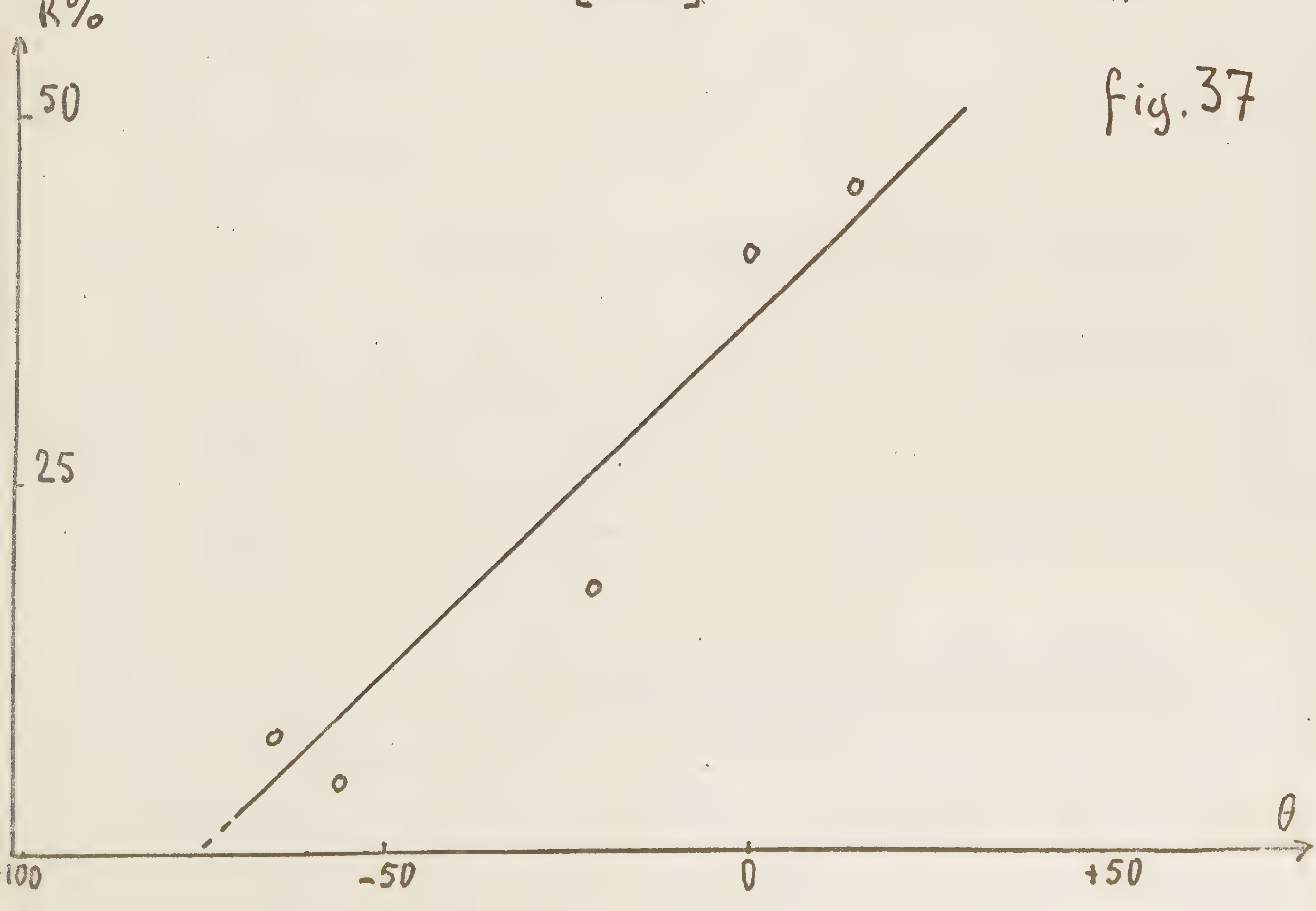


fig.37

[Indène]	R %	[η]
0,17	41	0,10
0,24	55	0,06
0,34	62	0,11
0,45	67	0,13
0,59	67	0,15

tableau 46

fig. 38 et 39

e) Essais d'amorçage de l'α méthylstyrène

On sait que l'α méthylstyrène amorcé par $TiCl_4$ ne donne de hauts polymères qu'à basse température. Or, dans ces conditions, le complexe triméthoxy-2,3,4 styrène - $TiCl_4$ n'amorce que faiblement. Ces conditions restrictives s'excluent donc réciproquement. C'est ce que nous avons observé.

θ	t en mn	R %
+15	20	0
-70	20	7
-70	240	25

tableau 47

5°) Discussion sur le mode d'amorçage par le complexe

Nous avons donc affaire à un complexe équimolaire entre le tétrachlorure de titane et le monomère. Cependant, après addition d'un excès de méthanol, une analyse chromatographique nous indique que nous n'avons plus de monomère. Nous avons uniquement des bas polymères (dimères, trimères,...). Nous pouvons donc imaginer pour l'amorçage par le complexe deux mécanismes différents:

a) le complexe possède une certaine constante d'équilibre et libère une certaine quantité de $TiCl_4$ pouvant amorcer une polymérisation.

b) le polymère obtenu est encore actif et capable d'accroître la longueur de ses chaînes par adjonction d'un autre monomère.

Le produit obtenu après polymérisation doit être :

- dans le cas a) : un mélange de deux homopolymères ;

- dans le cas b) : un copolymère.

Pour lever l'ambiguïté, nous avons recristallisé plusieurs fois un polymère amorcé par le complexe. Nous avons ainsi éliminé les bas polymères de triméthoxy-2,3,4 styrène et montré que nous étions dans le cas a).

V - POLYMERISATION DE L'INDENE PAR $TiCl_4$ EN PRESENCE DE DIFFERENTS METHOXY-BENZENES

Nous avons observé que certains méthoxy-styrènes avaient un effet inhibiteur sur la polymérisation de l'indène par le tétrachlorure de titane. Nous nous sommes demandés si les méthoxy-benzènes correspondants auraient le même effet. Nous avons constaté que c'était le cas.

A - En présence de diméthoxy-1,4 benzène

[diméthoxy-1,4 benzène] = 0,08

[indène] = 0,17

θ = +15°

$\frac{[A]}{[(MeO)_2C_6H_4]}$	R %
0,25	86
0,5	81

tableau 48

On constate que la présence de diméthoxy-1,4 benzène ne gêne pas l'amorçage. Le complexe formé est suffisamment instable pour amorcer très facilement la polymérisation de l'indène. Nous avions d'ailleurs déjà observé que le diméthoxy-2,5 styrène copolymérisait véritablement avec le styrène.

B - En présence de triméthoxy-1,2,3 benzène

[triméthoxy-1,2,3 benzène] = 0,08

[indène] = 0,17

θ = +15°C

$\frac{[A]}{[(MeO)_3C_6H_3]}$	R %
0,50	0
1,00	0
1,10	4
1,15	34
1,50	82

tableau 49

fig. 40

La courbe présente une rupture de pente pour un rapport équimolaire des deux composés. Nous avons donc un complexe analogue à celui observé avec le triméthoxy-2,3,4 styrène.

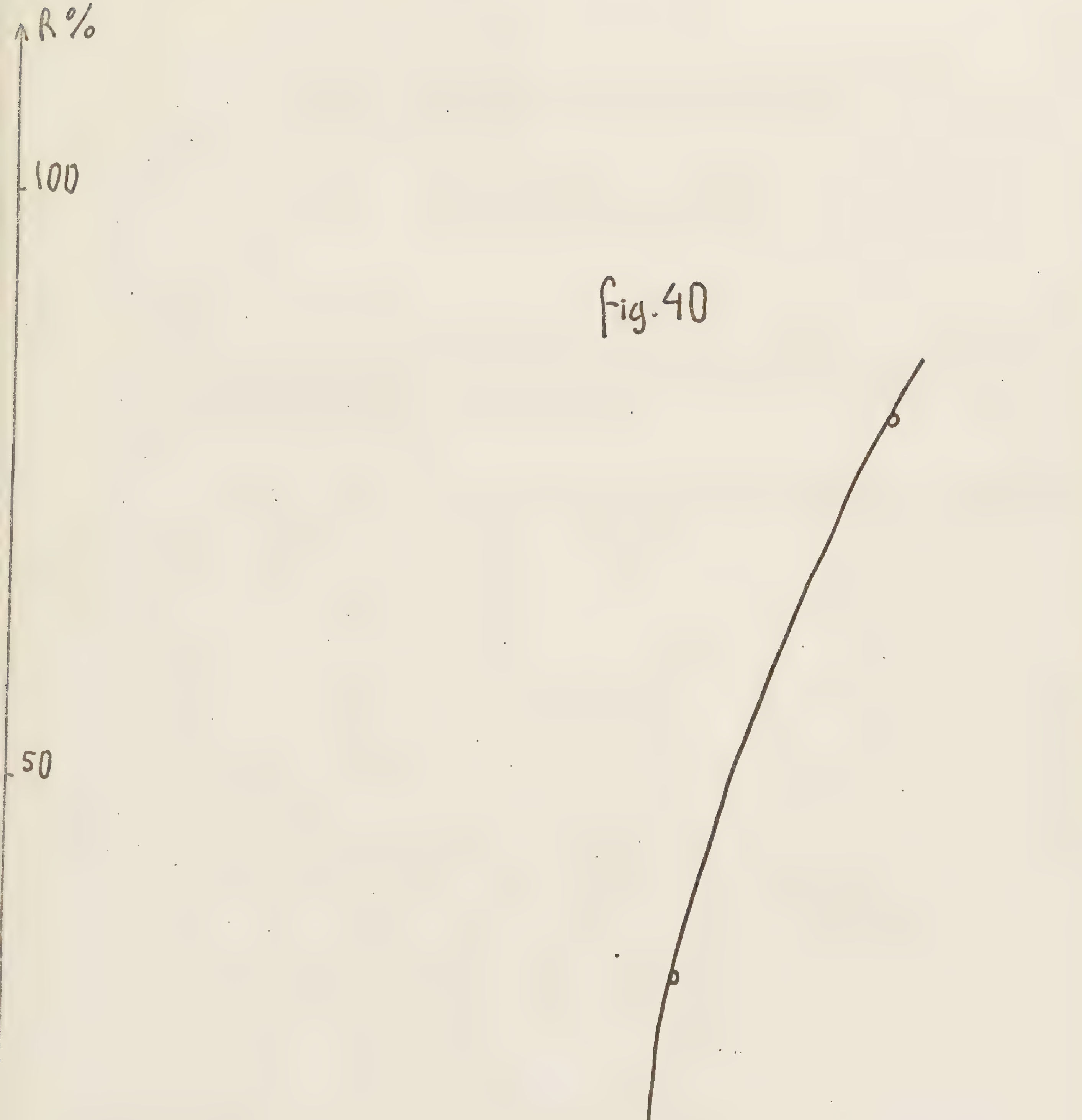


fig. 40

TROISIEME PARTIE : COPOLYMERISATIONS

I - DIMETHOXY-3,4 STYRENE

Nous avons tenté de copolymériser ce monomère avec le styrène. Les deux monomères ne sont pas réactifs vis-à-vis des mêmes amorceurs. Cela apparaît dans l'étude suivante.

A - Essais de copolymérisation avec l'éthérate éthylique de trifluorure de bore

$[M] = 0,30$

$[A] = 0,10$

$[CoA] = 0,010$ (CCl_3COOH)

$\theta = -72°$

$t = 60$ mn

fraction molaire en styrène	R %	$[\eta]$
1	3	
0,84	8	
0,66	31	0,25
0,47	48	0,46
0,25	55	0,57
0	90	0,90

tableau 50

fig. 41 et 42

L'allure de la courbe des rendements laisse supposer qu'il n'y a pas de copolymérisation. Cette hypothèse a été confirmée par le fait que le polymère obtenu est du polydiméthoxy-3,4 styrène. Il n'y a pas de polystyrène décelable en spectrographie infra-rouge. Nous pouvons affirmer qu'il y en a moins de 1 %.

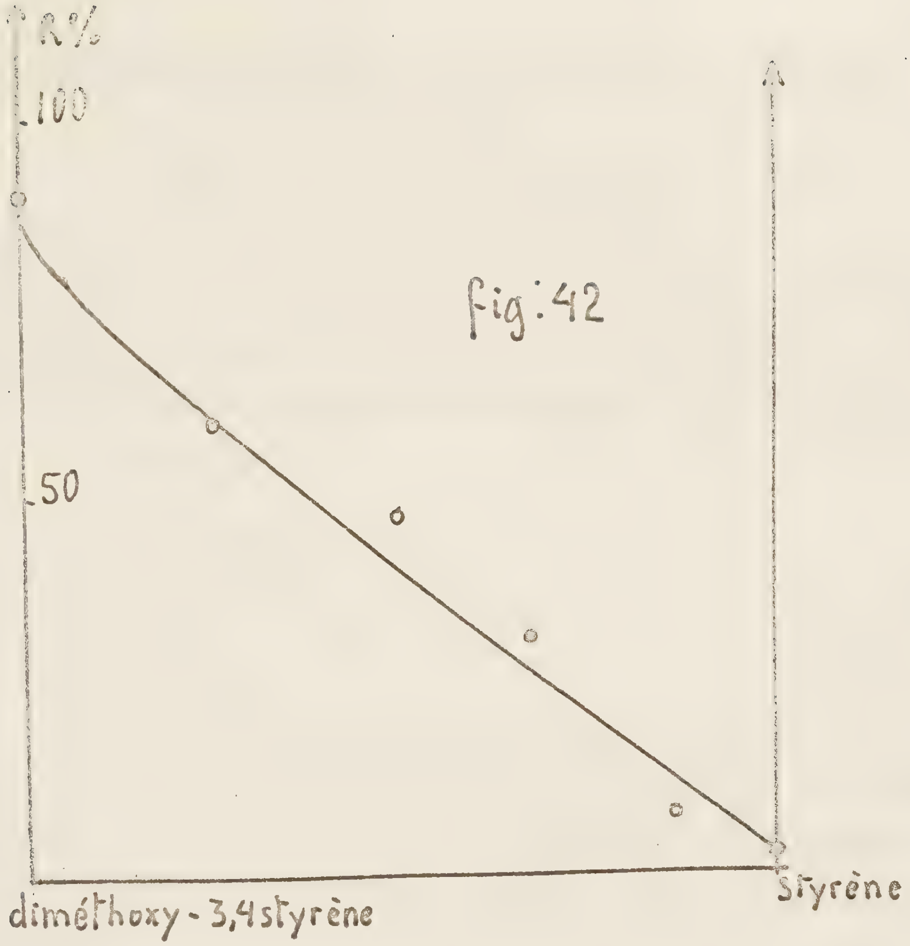

R%
100
50
diméthoxy-3,4styrène
styrène

fig: 42

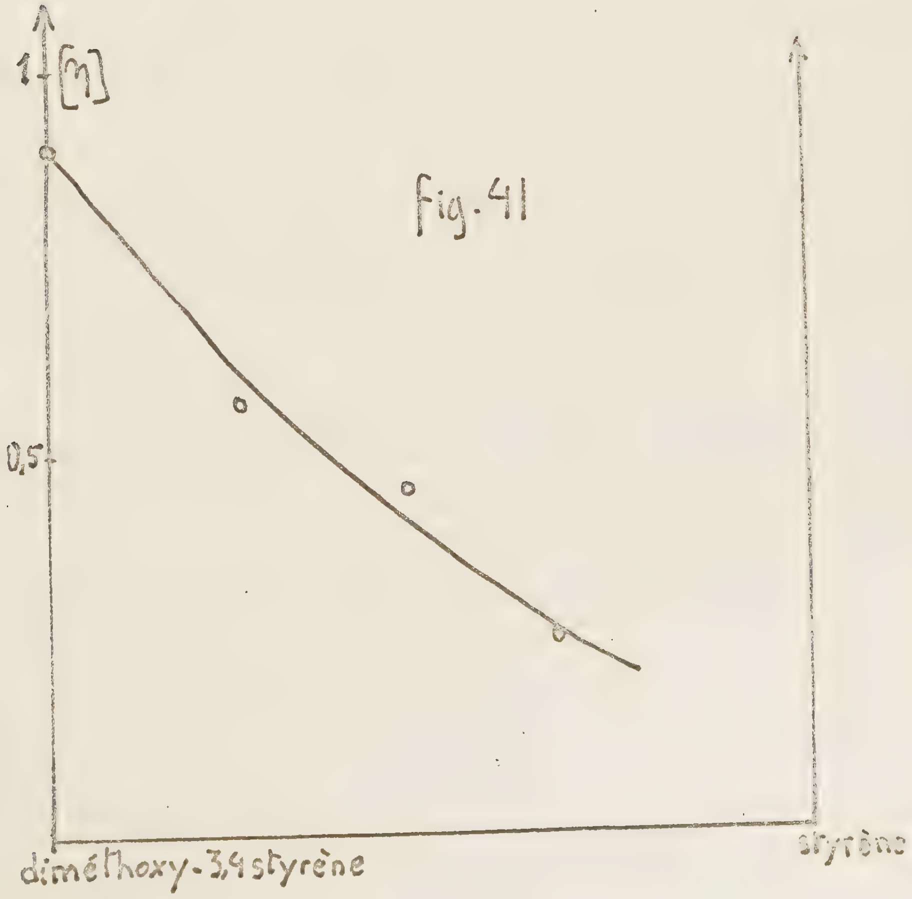

1
[η]
0,5
diméthoxy-3,4styrène
styrène

Fig. 41

B - Essais de copolymérisation par le tétrachlorure de titane

Le styrène est très réactif vis-à-vis de $TiCl_4$. Le diméthoxy-3,4 styrène est très peu réactif vis-à-vis de ce même amorceur et donne de bas polymères. On mélange ces deux monomères et on amorce une polymérisation par $TiCl_4$. Nous savons que, pour qu'il y ait polymérisation avec un rendement important, il faut une quantité de $TiCl_4$ supérieure à celle de diméthoxy-3,4 styrène. (Voir deuxième partie I - H 1)

$[M] = 0,31$

$[A] = 0,48$

t = 10 mn

$\theta = -70°$

R = 20 %

On obtient un polymère précipitable au méthanol. Ce polymère est repris par le sulfure de carbone. Le polystyrène est soluble dans le sulfure de carbone alors que le polydiméthoxy-3,4 styrène ne l'est pas. Le polymère ainsi traité est partiellement soluble dans le sulfure de carbone.

La partie soluble s'est avérée être du polystyrène pur, la partie insoluble du polydiméthoxy-3,4 styrène pur.

La pureté a été vérifiée par l'absence sur le spectre infrarouge de chaque produit des pics caractéristiques intenses et isolés de l'autre polymère. Cette méthode nous permet d'affirmer qu'il y a moins de 1 % de polystyrène dans le polydiméthoxy-3,4 styrène et réciproquement.

Le polydiméthoxy-3,4 styrène est un trop bas polymère pour précipiter au méthanol mais est sans doute entraîné par la précipitation du polystyrène.

II - DIMETHOXY-2,5 STYRENE

A - Copolymérisation avec le styrène

Nous avons utilisé un amorceur commun aux deux monomères : le tétrachlorure de titane.

1°) Etude préliminaire

$[A] = 0,10$

$[M] = 0,24$

$\theta = -72°$

Solvant : CH_2Cl_2

tableau 51

fig. 43 et 44

fraction molaire en styrène	R %	Zones de fusion		$[\eta]$
		F_d °C	F_t °C	
0,00	90	130	135	0,21
0,26	80	120	130	0,05
0,49	80	118	125	0,04
0,68	85	117	120	0,08
0,85	90	118	120	0,11
1,00	90	129	136	0,17

Les polymères sont caractérisés par une zone de fusion limitée par une température de début de fluidification F_d et une température de fin de ramollissement F_t.

Les courbes de viscosité et les zones de fusion ont une allure identique caractéristique d'un phénomène de copolymérisation.

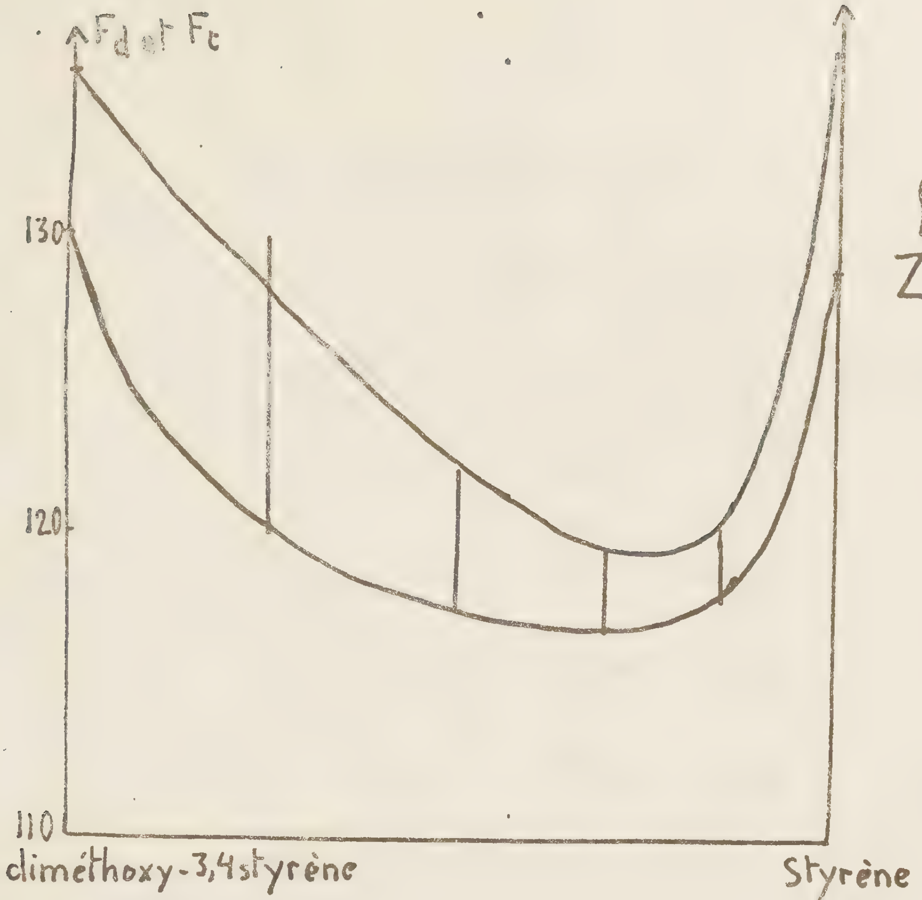


fig. 44
Zones de fusion

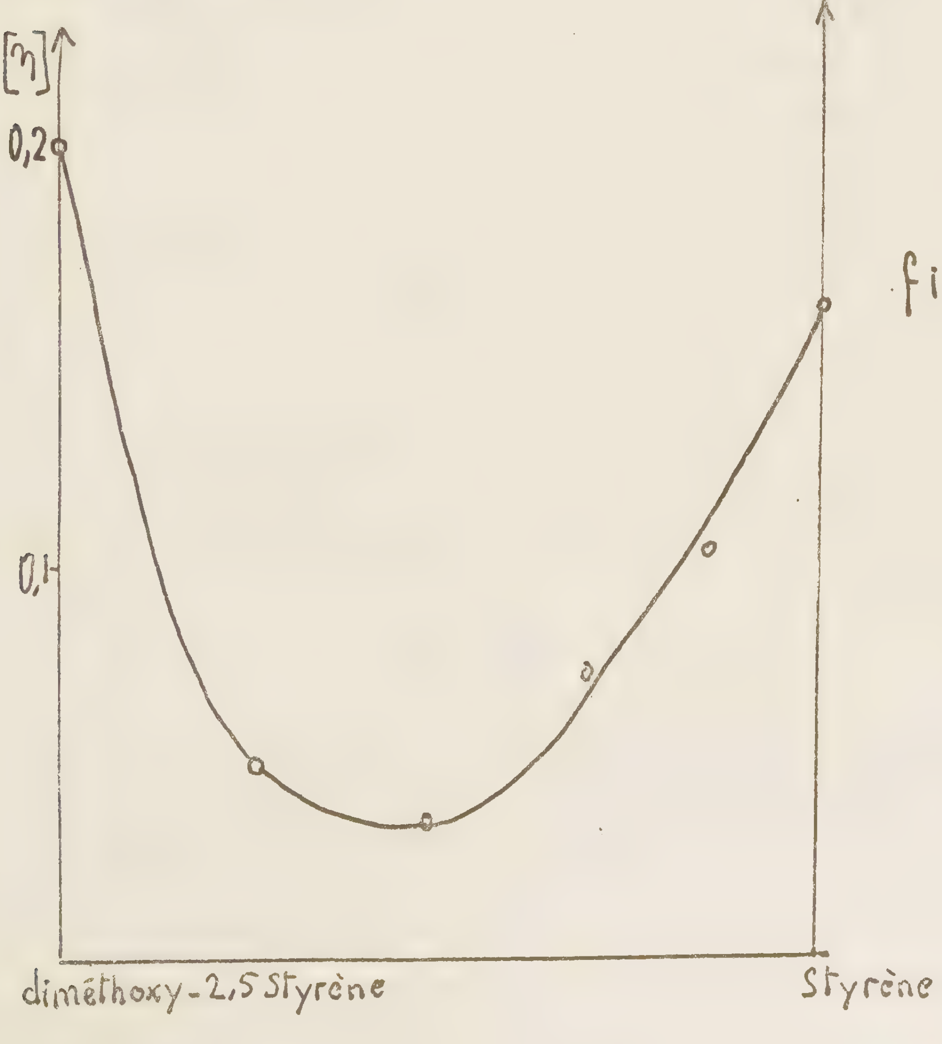


fig. 43

2°) Rapports de réactivité

a) Rappels théoriques

Lorsque deux monomères M_1 et M_2 entrent en copolymérisation, ils le font selon les équations suivantes :

$$\sim\sim M_1^+ + M_i \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim M_1M_1^+$$

$$\sim\sim M_1^+ + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim\sim M_1M_2^+$$

$$\sim\sim M_2^+ + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim\sim M_2M_1^+$$

$$\sim\sim M_2^+ + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim\sim M_2M_2^+$$

Les constantes k étant les constantes de vitesse respectives de chacune des réactions. Dans une première approximation, on ne considère que l'intervention du motif terminal, sans tenir compte de l'influence de celui qui le précède (effet pénultième).

Les fractions molaires dM_1 et dM_2 des monomères M_1 et M_2 qui entrent à un instant donné en réaction sont alors reliées par l'équation :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2}\;\frac{r_1M_1 + M_2}{r_2M_2 + M_1} \qquad (1)$$

où M_1 et M_2 sont les fractions molaires des monomères en présence à l'instant considéré et r_1 et r_2 les rapports de réactivité des deux monomères dans la polymérisation considérée, chacun d'eux étant défini de la façon suivante :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad\qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Le rapport de réactivité est donc la mesure de la préférence qu'a un cation à entrer en réaction avec son propre monomère ou avec le monomère antagoniste.

L'équation (1) n'est valable en toute rigueur qu'à un instant donné. Lors de la mise en application de cette équation, on travaille sur un intervalle de temps fini. On admet généralement que, pour que cette formule soit applicable, le taux de transformation doit être inférieur à 10 %. Plus le rendement de la polymérisation est faible et plus cette approximation est légitime. (Nous avons pour notre part travaillé avec des taux de transformation variant en général de 2 à 3 %).

Si m_1 et m_2 sont les fractions molaires de M_1 et M_2 contenues dans le copolymère au bout de cet intervalle de temps, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1^o}{M_2^o} \quad \frac{r_1 M_1^o + M_2^o}{r_2 M_2^o + M_1^o} \qquad (2)$$

M_1^o et M_2^o représentant les fractions molaires des monomères en présence à l'origine.

L'exploitation de cette équation constitue ce qu'on appelle la méthode différentielle. Pour une série de valeurs de M_1^o et M_2^o, on détermine m_1 et m_2. On obtient ainsi une série de relations linéaires entre r_1 et r_2. On représente alors dans un repère orthonormé les droites représentées par chacune des équations (2). Les droites se coupent théoriquement en un point. En fait, elles délimitent une zone polygonale qui donne r_1, r_2 et la précision de la mesure.

b) Mesures

Nous avons déterminé les rapports de réactivité par la méthode différentielle.

Concentration totale en monomère = 0,25.

$[A] = 5.10^{-3}$

$\theta = -70°$

solvant : CH_2Cl_2

Les polymères obtenus sont dosés par spectrophotométrie infra-rouge grâce au pic caractéristique du polydiméthoxy-2,5 styrène à 1050 cm^{-1}.

fraction molaire en diméthoxy-2,5 styrène dans le mélange initial	t en sec.	R %	fraction molaire en diméthoxy-2,5 styrène dans le polymère
0,15	40	2	0,27
0,32	40	2	0,45
0,51	3	2	0,69
0,74	40	3	0,84
0,86	60	8	0,82

tableau 52

fig. 45

On obtient une courbe à point d'inflexion qui traverse la bissectrice.

Les équations des droites permettant de calculer r_1 et r_2 sont les suivantes :

$r_1 = 0,118\ r_2 + 0,58$ — indice 1 : diméthoxy-2,5 styrène

$r_1 = 11,6\ r_2 - 3,61$ — indice 2 : styrène

$r_1 = 0,68\ r_2 + 0,53$

$r_1 = 2,8\ r_2 + 1,91$ (droite aberrante)

$r_1 = 3,75\ r_2 - 0,36$

4 droites sur les 5 se coupent en des points peu dispersés (fig. 46). Le barycentre des points d'intersection donne :

$$r_1 = 0,75$$
$$r_2 = 0,3$$

Les deux rapports de réactivité sont inférieurs à 1.

Chaque cation est plus réactif vis-à-vis du monomère opposé que vis-à-vis de son propre monomère. Ceci confirme a posteriori que nous avions bien une copolymérisation véritable. Ce résultat peut s'expliquer :

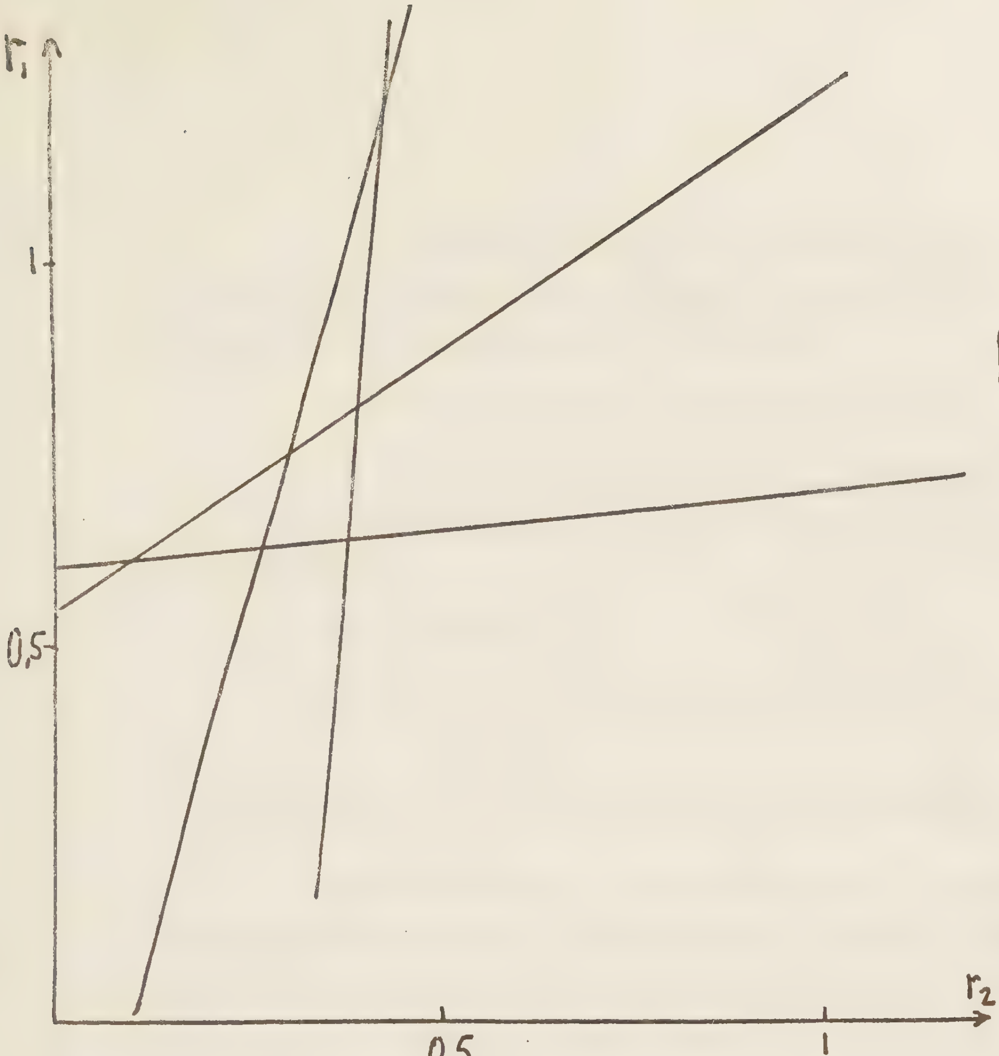

r1
1
0,5
r2
0,5
1

fig. 46

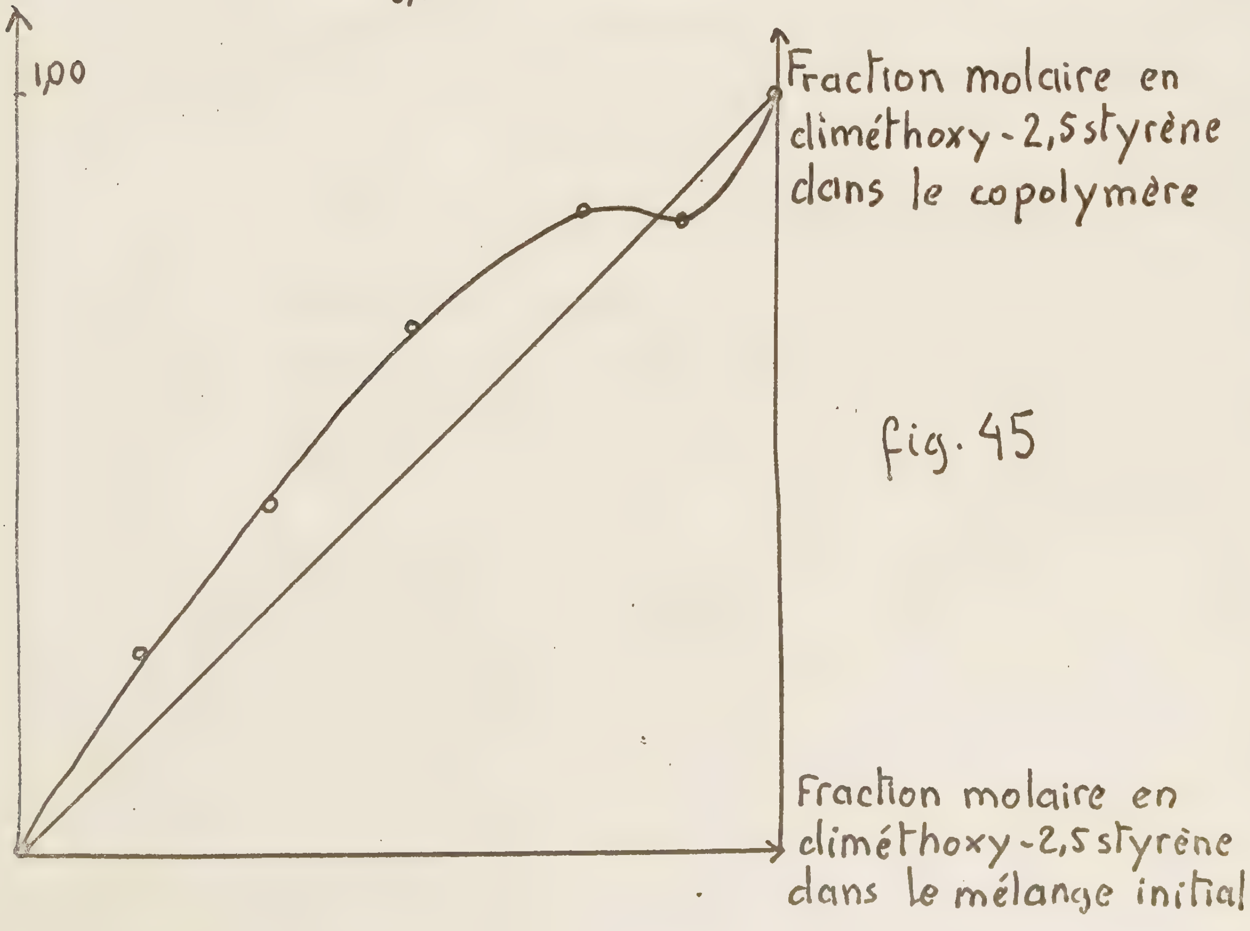

1,00
Fraction molaire en diméthoxy-2,5 styrène dans le copolymère
Fraction molaire en diméthoxy-2,5 styrène dans le mélange initial

fig. 45

- le calcul des énergies de stabilisation par la méthode de Ionezawa nous indique que le diméthoxy-2,5 styrène est plus réactif que le styrène vis-à-vis du cation styrénique.

Cela explique que r_2 soit inférieur à 1.

- Le diméthoxy-2,5 styrène est encombré par un motif méthoxy en ortho. La réaction de ce monomère sur son propre carbocation est donc gênée stériquement.

Cela explique que r_1 soit inférieur à 1.

Le copolymère doit donc être fortement alterné.

B - Copolymérisation avec le triméthoxy-2,3,4 styrène

Compte-tenu de la grande différence de comportement des diméthoxy-2,5 styrène et triméthoxy-2,3,4 styrène vis-à-vis des différents amorceurs, nous avons voulu savoir si ces deux monomères se copolymérisaient ou s'homopolymérisaient séparément. Nous avons tenté d'utiliser la solubilité sélective des deux polymères dans le sulfure de carbone. Le polytriméthoxy-2,3,4 styrène est insoluble dans CS_2 alors que le polydiméthoxy-2,5 styrène est soluble dans ce même solvant.

1°) Avec le tétrachlorure de titane comme amorceur

[diméthoxy-2,5 styrène] = 0,12

[triméthoxy-2,3,4 styrène] = 0,10

[A] = 0,10

θ = -70°

t en mn	R %
10	19
60	30

tableau 53

Les polymères sont entièrement solubles dans CS_2 et leur spectre infra-rouge présente les caractéristiques des deux homopolymères. On a donc selon toute probabilité un copolymère.

Nous avons également amorcé la polymérisation du diméthoxy-2,5 styrène par le complexe $TiCl_4$ - triméthoxy-2,3,4 styrène comme nous l'avons décrit dans la deuxième partie en IV - D 4 b. Si on extrait le polymère obtenu par CS_2, on obtient un insoluble. Mais les spectres infra-rouge des parties solubles et insolubles ne présentent pas de différences et présentent les caractéristiques des 2 homopolymères. On a donc un copolymère.

2°) <u>Avec l'éthérate éthylique de trifluorure de bore</u>

[diméthoxy-2,5 styrène] = 0,12

[triméthoxy-2,3,4 styrène] = 0,10

[A] = 0,10

a) θ = -72°
t = 1 h
R = 72 %

On extrait le polymère obtenu par CS_2. Une partie du polymère est insoluble et est constituée de polytriméthoxy-styrène pur. La partie soluble est un copolymère. Il est normal que l'on n'ait pas une copolymérisation véritable car nous sommes dans des conditions de polymérisation défavorables au diméthoxy-2,5 styrène.

b) θ = +20°
t = 10 mn
R = 87 %

On extrait à CS_2. Il y a un insoluble mais comme en B 1, les parties solubles et insolubles ont le même spectre d'absorption infra-rouge. On a donc un copolymère partiellement soluble dans le sulfure de carbone.

QUATRIEME PARTIE : ETUDE QUANTIQUE

Etude par la méthode de Hückel de la réactivité des méthoxystyrènes en polymérisation cationique.

I - GENERALITES

Nous utiliserons pour ces calculs de chimie quantique la méthode dite de Hückel : méthode LCAO avec approximation zéro. Nous en rappelons les principales caractéristiques.

Soit une molécule organique possédant un ensemble d'électrons π (a, b, ..., z). On associe à cet ensemble une fonction d'onde φ(a, b, ..., z). Cette fonction est décomposable en produit de fonctions d'une onde associée à chacun des électrons.

$$\varphi(a, b, \ldots, z) = \varphi_a(a)\ \varphi_b(b) \ldots \varphi_z(z)$$

Soit e_i l'énergie correspondant au niveau φ_i

L'équation de Schrödinger appliquée à chaque niveau φ_i donne :

$$e_i = \frac{\int \varphi_i\ h\ \varphi_i\ d\tau}{\int \varphi_i^2\ d\tau}$$

On écrit que les fonctions d'onde moléculaires φ_i sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques X des n atomes de la molécule considérée.

$$\varphi_i = \sum_{i=1}^{i=n} C_{ir}\ X_r$$

Les coefficients C_{ir} sont des inconnues que l'on détermine en écrivant que l'énergie est minimale :

$$\frac{\partial e_i}{\partial C_{ir}} = 0$$

ce qui conduit à un système d'équations linéaires d'ordre n :

$$\sum_{r=1}^{n} C_{ir} (h_{rs} - e_i S_{rs}) = 0 \qquad (s = 1, \ldots, n)$$

dans lequel $h_{rs} = \int X_r \, h \, X_s \, d\tau$

et $S_{rs} = \int X_r X_s \, d\tau$ (intégrale de recouvrement)

Pour que ce système d'équations linéaires admette d'autres solutions que $C_{ir} = 0$, le déterminant correspondant, dit déterminant séculaire, doit être nul.

$$\begin{vmatrix} h_{11} - e S_{11} & h_{12} - e S_{12} & \ldots & h_{1n} - e S_{1n} \\ h_{21} - e S_{21} & h_{22} - e S_{22} & \ldots & h_{2n} - e S_{2n} \\ \vdots & & & \vdots \\ h_{n1} - e S_{n1} & \ldots & & h_{nn} - e S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Examinons ce que représentent les intégrales précédemment définies. Pour que les solutions e_i correspondent à une réalité physique, on montre que l'on doit avoir :

$$h_{rs} = h_{sr}$$

Soit $\int X_r \, h \, X_s \, d\tau = \int X_s \, h \, X_r \, d\tau$

Si $r \neq s$ $\quad h_{rs} = h_{sr} = \beta_{rs}$ (< 0) : intégrale de résonance

Si $r = s$ $\quad h_{rr} = \alpha_r$: intégrale de Coulomb

α_r représente l'énergie électrostatique d'un électron situé dans le champ d'un atome r.

Si tous les atomes sont identiques, $h_{11} = h_{nn} = \alpha$

Les orbitales atomiques sont normalisées, donc, si r = s
$S_{rr} = S_{ss} = \int X_r^2 \, d\tau = 1$

Si $r \neq s$, on pose $S_{rs} = 0$. C'est ce que l'on appelle l'approximation zéro. Sa valeur dépend en fait du degré de recouvrement des orbitales.

Les fonctions d'onde φ_i sont également normalisées, donc :

$\int \varphi_i^2 \, d\tau = 1$

soit $\sum_{r=1}^{n} C_{ir}^2 = 1$

Le déterminant précédent est ainsi simplifié. Il devient hermitique.

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - e & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1n} \\ \vdots & & & \\ \beta_{1n} & & \cdots & \alpha_n - e \end{vmatrix} = 0$$

Pour résoudre ce déterminant, il faut diagonaliser la matrice correspondante.

Si les quantités α_r et β_{rs} sont connues (en pratique, si les atomes ne sont pas liés, on prend $\beta_{rs} = 0$), on obtiendra n valeurs de e, n valeurs des coefficients C. Ce qui permet d'associer à chaque niveau e_i une fonction d'onde φ_i.

Si les atomes de la molécule ne sont pas des atomes de carbone, on se ramène à des atomes de carbone en prenant :

$\alpha_A = \alpha + \delta_A \beta$ et $\beta_A = \eta_A \beta$

Si on pose $\frac{\alpha - e}{\beta} = y$, le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} y + \delta_1 & \eta_{12} & \cdots & \eta_{1n} \\ \vdots & & & \\ \eta_{1n} & & \cdots & y + \delta_n \end{vmatrix} = 0$$

On en déduit les valeurs de y et celles des coefficients C_{ir}.

Pour chaque atome, on calcule certaines grandeurs classiques :

a) <u>Charges totales</u> : On calcule la fraction de charge portée par le sommet considéré dans toutes les orbitales occupées. Si l'orbitale contient 2 électrons :

$$q_r = 2 \sum_i C_{ir}^2$$

b) <u>Densités frontières</u> : Dans le cas d'une attaque électrophile, la densité frontière est celle de l'orbitale pleine de plus haute énergie (pour un sommet considéré).

$$F_r = 2\ C_r^2$$

c) <u>Superdélocalisabilité</u> : Cette grandeur est définie comme étant la somme des charges partielles tempérées au même niveau d'énergie pour les orbitales occupées.

$$S_r = 2 \sum_i \frac{C_{ir}^2}{y_i}$$

d) <u>Energie de stabilisation</u> : Si un monomère R forme par son sommet r une liaison avec le sommet s du cation S, il en résulte une énergie de stabilisation $(\Delta E)_{rs}$ donnée par la relation :

$$(\Delta E)_{rs} = -2 \left\{ \sum_m^{occ} \sum_n^{inoc} - \sum_m^{inoc} \sum_n^{occ} \right\} \frac{a_{rm}^2\ b_{sn}^2\ {}_{rs}^2}{E_m - F_n}$$

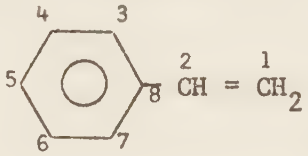
où les notations "occ" et "inocc" indiquent respectivement les sommations sur toutes les orbitales totalement occupées ou totalement vides. E_m et F_n sont les valeurs propres de la $m^{\text{ième}}$ orbitale de R et de la $n^{\text{ième}}$ orbitale de S, pour la liaison établie entre R et S.

a_{rm} et b_{sn} sont les coefficients de la $r^{\text{ième}}$ et de la $s^{\text{ième}}$ orbitale atomique dans la $m^{\text{ième}}$ et la $n^{\text{ième}}$ orbitale moléculaire du monomère et du cation. Nous avons effectué les calculs en utilisant le cation benzylique, très proche du cation styrénique.

Plus $(\Delta E)_{rs}$ est importante, plus l'attaque est favorisée, donc plus le monomère est réactif. On peut, d'après les valeurs de $(\Delta E)_{rs}$, classer les monomères par ordre de réactivité et comparer ce résultat à la réactivité mesurée expérimentalement.

II - Ecriture des équations et des déterminants pour les méthoxystyrènes

Nous avons numéroté les sommets du styrène de la façon suivante :



En ce qui concerne les groupes méthoxy, nous avons traité le groupement méthyle comme un modèle inductif pur et l'oxygène comme un atome conjugué.

Nous avons vu que, pour un atome X lié à un atome de carbone, on peut écrire :

$$\alpha_X = \alpha + \delta_X \beta$$

et

$$\beta_X = \eta_X \beta$$

Pour le méthyle, nous prenons :

$\delta = -0,2$

$\eta = 0$

Pour l'oxygène, nous avons retenu parmi les couples de paramètres proposés dans la littérature le couple suivant :

$\delta = 2$

$\eta = 0,8$

Pour l'ensemble du groupe méthoxy, on a donc les paramètres suivants :

$$\alpha_{OCH_3} = \alpha + 1,8\ \beta$$

$$\eta = 0,8$$

III - Exemple d'écriture pour le méthoxy-1 styrène

Le système d'équations est le suivant :

$$
\begin{array}{lr}
C_1\,y + C_2 + 0{,}8\,C_9 & = 0 \\
C_1 + C_2\,y + C_8 & = 0 \\
C_3\,y + C_4 + C_8 & = 0 \\
C_3 + C_4\,y + C_5 & = 0 \\
C_4 + C_5\,y + C_6 & = 0 \\
C_5 + C_6\,y + C_7 & = 0 \\
C_6 + C_7\,y + C_8 & = 0 \\
C_2 + C_3 + C_7 + C_8\,y & = 0 \\
0{,}8\,C_1 + C_9\,(y + 1{,}8) & = 0
\end{array}
$$

Le déterminant associé à ce système est le suivant :

$$
\begin{vmatrix}
y & 1 & & & & & & & 0{,}8 \\
1 & y & & & & & & 1 & \\
 & & y & 1 & & & & 1 & \\
 & & 1 & y & 1 & & & & \\
 & & & 1 & y & 1 & & & \\
 & & & & 1 & y & 1 & & \\
 & & & & & 1 & y & 1 & \\
 & 1 & 1 & & & & 1 & y & \\
0{,}8 & & & & & & & & y + 1{,}8
\end{vmatrix} = 0
$$

La résolution des déterminants a été faite sur le terminal Bull de l'I.N.S.C.I.R.. Nous avons pour cela utilisé le programme mis au point par Tortai (2). Ce programme donne les valeurs du paramètre y, puis q_r, F_r, S_r et $(\Delta E)_{rs}$ pour tous les sommets de chaque molécule.

IV - Résultats obtenus

Tableau 54

monomère ↓	q		S		F	
Sommet ⟶	1	2	1	2	1	2
M 1	0,912	1,121	1,196	1,391	0,502	0,501
M 2	1,126	0,948	1,727	0,875	0,918	0,306
M 3	1,022	1,001	1,375	0,911	0,655	0,233
M 4	0,996	1,006	1,264	0,917	0,634	0,266
M 5	1,019	1,002	1,371	0,912	0,614	0,205
D 3,4	1,025	0,996	1,376	0,909	0,616	0,217
D 3,5	1,044	0,994	1,488	0,907	0,621	0,177
D 3,6	1,021	1,002	1,382	0,913	0,475	0,144
D 3,7	1,043	1,003	1,481	0,913	0,714	0,230
D 4,5	1,018	1,002	1,379	0,915	0,515	0,153
D 4,6	0,996	1,005	1,264	0,919	0,633	0,260
T 3,4,5	1,044	0,994	1,488	0,906	0,601	0,168
T 3,4,6	1,024	0,997	1,384	0,909	0,366	0,106
T 3,4,7	1,048	0,992	1,485	0,906	0,525	0,159
T 4,5,6	1,017	1,002	1,386	0,914	0,483	0,133
T 3,5,6	1,044	0,996	1,513	0,908	0,474	0,109
T 3,5,7	1,067	0,992	1,603	0,907	0,663	0,171
T 3,4,5,6	1,041	1,000	1,510	0,910	0,477	0,110
P 3,4,5,6,7	1,064	0,996	1,615	0,906	0,569	0,128

Energies de stabilisation   Tableau 55

sommet →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
monomère ↓													
M 1	0,860	0,959	0,761	0,631	0,745	0,631	0,761	0,576	0,829				
M 2	1,177	0,654	0,693	0,632	0,680	0,631	0,692	0,584	0,804				
M 3	0,972	0,680	0,667	0,704	0,679	0,697	0,695	0,648	0,807				
M 4	0,908	0,684	0,767	0,607	0,753	0,628	0,760	0,578	0,798				
M 5	0,970	0,681	0,693	0,702	0,657	0,701	0,693	0,644	0,806				
D 3,4	0,973	0,679	0,753	0,693	0,747	0,701	0,763	0,649	0,826	0,818			
D 3,5	1,037	0,678	0,665	0,771	0,653	0,772	0,693	0,718	0,805	0,805			
D 3,6	0,976	0,682	0,744	0,708	0,757	0,683	0,770	0,653	0,824	0,815			
D 3,7	1,033	0,681	0,667	0,770	0,676	0,771	0,667	0,716	0,806	0,806			
D 4,5	0,974	0,683	0,763	0,689	0,739	0,701	0,764	0,649	0,817	0,825			
D 4,6	0,908	0,685	0,835	0,605	0,822	0,605	0,834	0,579	0,796	0,796			
T 3,4,5	1,037	0,678	0,749	0,777	0,734	0,772	0,768	0,717	0,825	0,837	0,824		
T 3,4,6	0,977	0,679	0,838	0,697	0,817	0,687	0,847	0,653	0,845	0,818	0,816		
T 3,4,7	1,035	0,677	0,756	0,774	0,753	0,786	0,747	0,717	0,826	0,836	0,824		
T 4,5,6	0,978	0,682	0,832	0,688	0,826	0,688	0,832	0,653	0,817	0,845	0,817		
T 3,5,6	1,051	0,679	0,748	0,770	0,743	0,775	0,766	0,737	0,824	0,825	0,836		
T 3,5,7	1,103	0,677	0,664	0,841	0,650	0,841	0,664	0,791	0,805	0,804	0,805		
T 3,4,5,6	1,049	0,680	0,834	0,774	0,823	0,773	0,844	0,731	0,845	0,837	0,844	0,836	
P 3,4,5,6,7	1,110	0,678	0,849	0,872	0,820	0,872	0,849	0,798	0,848	0,859	0,843	0,859	0,847

CINQUIEME PARTIE

COMPARAISON ET CLASSEMENT DES DIFFERENTS METHOXYSTYRENES D'APRES LEURS PARAMETRES DE REACTIVITE

COMPARAISON DES RESULTATS DES CALCULS ET DES MESURES

Il est difficile de classer les méthoxy-styrènes car ils ont des comportements très différents. Nous n'avons pas pu trouver un critère de comparaison valable pour tous les monomères que nous avons préparés. La méthode classique pour comparer la réactivité des monomères est de mesurer les rapports de réactivité vis-à-vis d'un monomère déterminé. Or, nous avons établi qu'il n'y avait pas toujours de copolymérisation véritable entre le styrène et les méthoxy-styrènes. Ce critère n'est donc pas toujours valable dans la série qui nous intéresse.

Nous avons pu dans un certain nombre de cas effectuer des mesures de cinétique. Bien que la vitesse mesurée ici soit la vitesse globale de la réaction et non pas la vitesse de propagation, on peut espérer avoir par ce moyen une approche de la réactivité du monomère. Cette méthode elle aussi n'est pas universelle; si elle est bien adaptée aux diméthoxy-3,4 et triméthoxy-2,3,4 styrène, elle l'est moins pour le diméthoxy-2,5 styrène dont le comportement se rapproche plus de celui du styrène.

I - Classement d'après les rapports de réactivité

Nous avons déterminé les rapports de réactivité du diméthoxy-2,5 styrène. Overberger a déterminé ceux des méthoxy-3 et méthoxy-4 styrène (4). On peut avoir une estimation de la réactivité d'un monomère d'après la valeur de $\frac{1}{r_2}$ (voir troisième partie II - A 2 a).

Nous avons comparé cette valeur de $\frac{1}{r_2}$ à celle de l'énergie de stabilisation $(\Delta E)_{rs}$ calculée d'après Yonezawa.

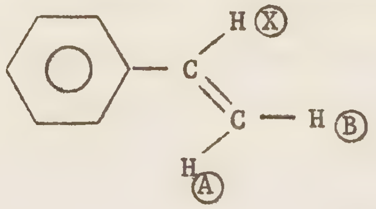
Monomère	$\frac{1}{r_2}$	$(\Delta E)_{rs}$
méthoxy-3	1,11	0,908
diméthoxy-2,5	3,33	0,976
méthoxy-4	100	0,970

tableau 56

Overberger a travaillé à 0°C dans le tétrachlorure de carbone (copolymérisation avec le styrène).

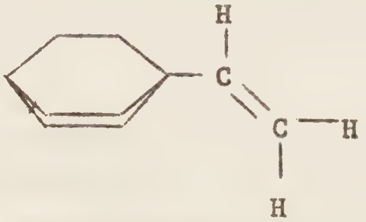
Nous notons une bonne corrélation pour le méthoxy-3 et le diméthoxy-2,5 styrène mais nous constatons une valeur anormalement élevée de $\frac{1}{r_2}$ pour le méthoxy-4 styrène. Les calculs ne laissent pas prévoir une telle différence d'ordre de grandeur.

II - Etude du groupement vinyle en résonance magnétique nucléaire

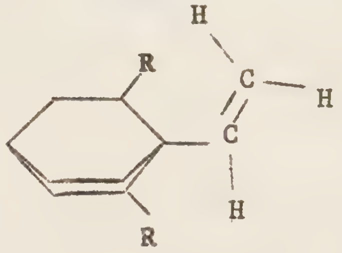


Dans la molécule de styrène, les électrons π de la double liaison vinylique sont conjugués avec ceux du cycle benzénique. La molécule est alors plane. La présence de substituants sur le noyau benzénique peut avoir pour effet stérique de rejeter le proton X hors du plan de la molécule.

Le groupement vinyle étant plan et la liaison C = C ne possédant pas de libre rotation, celle-ci est alors rejetée hors du plan. Cela a pour effet d'enrichir en électrons π le groupement vinyle et de diminuer la conjugaison.



molécule plane



molécule non plane

Cet effet peut être mesuré quantitativement par la détermination de la constante de couplage géminée J_{AB}. Plus cette constante est élevée, plus la conjugaison diminue.

tableau 57

Composé	J_{AX}	J_{BX}	J_{AB}	δ_A	δ_B	δ_X
styrène	17,6	10,8	0,9	5,20	5,70	6,69
diméthoxy-3,4 styrène	17,5	10,5	1,3	5,12	5,58	6,68
diméthoxy-2,5 styrène	18	11	1,5	5,28	5,72	
triméthoxy-2,3,4 styrène	18	11	1,8	5,2	5,65	6,98
éthylène			2,5			

Nous constatons que le groupement vinyle est nettement moins conjugué dans la molécule de triméthoxy-2,3,4 styrène que dans la molécule de styrène. On pourrait expliquer ainsi que ce composé ait un comportement en polymérisation cationique très différent de celui du styrène. Cette explication est déjà moins valable si on veut l'appliquer au diméthoxy-3,4 styrène dont le comportement est aussi très différent de celui du styrène et dont la constante de couplage J_{AB} est peu élevée. Cette explication n'est plus du tout valable si on l'applique au diméthoxy-2,5 styrène dont le comportement est très voisin de celui du styrène et dont la constante J_{AB} se place entre les deux précédentes.

Le critère étudié ici ne rend donc pas compte des différences de réactivité observées dans la pratique.

III - Vitesse de polymérisation avec l'éthérate éthylique de trifluorure de bore

Cette vitesse est variable suivant les monomères. Sa variation en fonction de la température est également particulière à chacun. Le diméthoxy-2,5 styrène enfin présente une particularité que nous avons déjà vue.

Il y a cependant un point commun à ces 3 monomères : la vitesse devient nulle au-dessous d'une température située entre -80° et -90°C. Le seul point commun à ces 3 monomères étant la présence des substituants méthoxy, on peut les estimer responsables de ce phénomène. Les groupes méthoxy formeraient avec le trifluorure de bore un complexe suffisamment stable en-dessous de -80° pour que la polymérisation n'ait pas lieu.

SIXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

I - DIMETHOXY-3,4 STYRENE

A - Préparation du diméthoxy-3,4 phényl-1 éthanol

L'iodure de méthylmagnésium a été préparé par la méthode classique.

Quantités utilisées : - 13,6 g. de magnésium
- 60 cm^3 de CH_3I en solution dans 60 cm^3 d'éther.

Condensation avec le diméthoxy-3,4 benzaldéhyde

On dissout 80 g. d'aldéhyde dans 1 l. d'éther (ce produit est peu soluble dans l'éther) et on le verse goutte à goutte sur l'iodure de méthylmagnésium. On refroidit dans la glace. Le complexe de condensation étant insoluble dans l'éther, la réaction exige une agitation énergique. L'hydrolyse est menée dans une solution saturée et glacée de chlorure d'ammonium. Une solution trop acide (acide chlorhydrique) n'est pas compatible avec les groupements méthoxy qui donnent alors des produits très colorés et finalement des goudrons. L'alcool est extrait à l'éther. La couche éthérée est lavée à l'eau. L'alcool pur n'a pas été isolé pour les raisons indiquées dans la préparation.

Rendement en produit brut : 90 %.

B - Préparation du diméthoxy-3,4 styrène

On verse 10 g. de l'alcool brut sur 0,1 g. d'hydrogénosulfate de potassium fondu (230°-240°). Les produits de déshydratation sont immédiatement distillés sous vide (1 à 2 mm de mercure).

Analyse : $C_{10}H_{12}O_2$ Calc. % C : 73,21 H : 7,32
Tr. 73,0 7,3

$E_{0,2}$ = 78°

II - DIMETHOXY-2,5 STYRENE

A - Diméthoxy-2,5 phényl-1 éthanol

8 g. d'hydrure mixte d'aluminium et de lithium sont mis en suspension dans 700 cm^3 d'éther sec dans un ballon de 2 l. muni d'une agitation et d'un réfrigérant. Une solution de 80 g. de diméthoxy-2,5 acétophénone dans 100 cm^3 d'éther est ajoutée goutte à goutte. On laisse 1 h.30 à reflux. On hydrolyse sur une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium.

On extraie à l'éther.

La couche éthérée est lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium.

Après évaporation du solvant, le produit brut peut être distillé.

b_2 = 118°
R = 63 %

Le rendement peut être considérablement diminué par la formation d'éther-oxyde à la distillation. C'est pourquoi, si l'on veut un produit pur en grandes quantités, il vaut mieux le distiller par petites fractions afin de chauffer moins longtemps. Si, dans la pratique, on n'a pas besoin d'un produit très pur pour réaliser les réactions suivantes (comme c'est notre cas), on aura intérêt à utiliser le produit brut. On peut aussi recristalliser l'alcool dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole mais le séchage est très malaisé car l'alcool fond à température ambiante.

Analyse : $C_{10}H_{14}O_3$	Calc. %	C : 65,91	H : 7,69
	Tr.	66,0	7,8

B - Diméthoxy-2,5 styrène

On place dans un claisen 10 g. d'alcool et 0,3 g. d'hydrogénosulfate de potassium. On plonge le récipient dans un bain métallique à 220° (une température inférieure est insuffisante). On laisse 2 mn à reflux sous vide et on distille.

Le produit brut de distillation est séché en solution éthérée par le sulfate de sodium.

Le produit séché est distillé sous vide.

$b_{0,05} = 61°$

R = 35 %

On obtient un produit ne présentant pas d'impureté en chromatographie.

Analyse : $C_{10}H_{12}O_2$	Calc. %	C : 73,17	H : 7,31
	Tr.	73,0	7,3

III - TRIMETHOXY-2,3,4 STYRENE

A - Préparation du triméthoxy-1,2,3 benzène

On dissout 126 g. de pyrogallol (1 mole) dans 2 l. d'acétone. On ajoute 320 g. de soude (8 moles). La soude est peu soluble dans l'acétone et le mélange doit être agité énergiquement. On ajoute d'un seul coup 285 cm^3 de sulfate de diméthyle (3 moles). On chauffe alors doucement jusqu'à ce que la réaction démarre. Si elle est violente, on refroidit momentanément au bain de glace. On agite 1 h. à température

ambiante puis une nuit à reflux. On évapore l'acétone, puis on extrait à l'éther.

La couche éthérée est lavée à la soude, puis à l'eau. Le produit brut est recristallisé dans l'heptane.

R = 80 %

F°C = 43 (Litt. (1) : 43-44)

Analyse : $C_9H_{12}O_3$	Calc. %	C : 64,20	H : 7,15
	Tr.	65,0	7,2

B - Préparation du triméthoxy-2,3,4 benzaldéhyde

On mélange dans un ballon 88 g. d'oxychlorure de phosphore et 75 g. de N méthylformanilide (0,55 moles). On ajoute peu à peu à la spatule 67 g. de triméthoxybenzène (0,4 moles). On travaille sans solvant. Le mélange est visqueux et prend une couleur rouge sombre. On chauffe 4 h. à 40°-50° au bain d'huile. On verse ensuite sur la glace le contenu du ballon. L'hydrolyse est lente (1 heure environ). On extraie à l'éther. On lave à l'eau. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole.

R = 90 %

F°C = 32 (Litt. (1) : 35)

Analyse : $C_{10}H_{12}O_4$	Calc. %	C : 61,32	H : 6,13
	Tr.	61,8	6,1

C - Préparation du triméthoxy-2,3,4 phényl-1 éthanol

La préparation de l'iodure de méthylmagnésium a déjà été décrite.

J'utilise 24 g. de magnésium pour 160 cm^3 d'iodure de méthyle et 80 g. d'aldéhyde.

L'aldéhyde est introduit en solution dans l'éther, le ballon étant dans la glace. Après la fin de l'introduction, on agite 2 h. à température ambiante.

L'hydrolyse est faite en versant le magnésien dans une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium.

On extrait à l'éther.

Le produit brut est recristallisé dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole.

F = 32°C (Litt. (1) : 35)

R = 80 %

Analyse : $C_{11}H_{16}O_4$	Calc. %	C : 62,26	H : 7,54
	Tr.	62,9	8,0

D - Préparation du triméthoxy-2,3,4 styrène

On introduit dans un ballon 10 g. d'alcool en solution dans 30 cm^3 de toluène. On ajoute 0,3 g. de $KHSO_4$.

L'ensemble est chauffé au bain d'huile à 150°-160°.

Le toluène distille à la pression ordinaire (5-10 mn)

Le reste de toluène est éliminé facilement à la trompe à eau. On distille alors le produit obtenu sous 1 ou 2 mm. On obtient 8,5 g. de triméthoxy-2,3,4 styrène assez pur. On sèche le monomère en solution dans l'éther sur sulfate de sodium. On évapore et on distille une seconde fois.

$b_{0,2}$ = 80°C

Rendement définitif en produit pur : 50 %

Analyse : $C_{11}H_{14}O_3$	Calc. %	C : 68,04	H : 7,21
	Tr.	68,3	7,3

IV - DIMETHOXY-2,4 STYRENE

A - Diméthoxy-2,4 benzaldéhyde

On place dans un ballon de 4 l. :

- 13,8 g. de dihydroxy-2,4 benzaldéhyde
- 75 g. de carbonate de potassium
- 2 l. d'acétone
- 100 cm^3 d'iodure de méthyle

On porte à reflux, pendant 3 h. On filtre le carbonate de potassium et on évapore la solution sous vide. Le résidu sec est lavé à l'eau. On recueille directement le diméthoxy-2,4 benzaldéhyde avec un degré de pureté suffisant.

R = 93 %

F°C = 68,5 (Litt. : 67)

Analyse : $C_9H_{10}O_3$	Calc. %	C : 65,01	H : 6,03
	Tr.	64,1	6,1

B - Diméthoxy-2,4 phényl-1 éthanol

Les conditions de la préparation sont identiques à celles décrites en I - A. Le produit est recristallisé dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/5.

F°C = 37

R = 75 %

Analyse : $C_{10}H_{14}O_3$	Calc. %	C : 66,02	H : 7,68
	Tr.	64,7	7,6

C - Diméthoxy-2,4 styrène

On opère dans les mêmes conditions qu'en I - B. Pour 10 g. d'alcool, on obtient une formation d'eau et quelques gouttes d'un produit que nous pensons être le monomère mais qu'il a été impossible de distiller car il se polymérise immédiatement.

V - TETRAMETHOXY-2,3,4,6 STYRENE

A - Triméthoxy-1,2,3 benzène

Voir III - A

B - Diméthoxy-2,6 benzoquinone

On verse dans un ballon de 2 l. muni d'un réfrigérant efficace et d'une agitation 80 g. de triméthoxy-1,2,3 benzène en solution dans 600 cm^3 d'alcool éthylique. On ajoute 620 cm^3 d'acide nitrique de densité 1,2. On peut ajouter rapidement l'acide nitrique, la réaction étant très lente à froid. Il est assez difficile de faire démarrer la réaction sans qu'elle ne devienne explosive. On peut chauffer jusqu'à 35° au bain-marie et attendre, sans agiter, que la réaction démarre, ce qui est parfois très long. Cependant, si on chauffe au-dessus de 40°, il y a de grands risques d'explosion. On peut opérer de la façon suivante : on prépare dans un petit erlenmeyer les produits nécessaires à la réaction sur 1 g. de triméthoxybenzène. On peut le chauffer sans crainte d'une réaction dangereuse. La réaction démarre ainsi rapidement sur une petite quantité. Dès que la réaction a démarré on verse le contenu de l'erlenmeyer dans le ballon où la solution est à 35°. On agite pour disperser les centres actifs et la réaction se

propage alors sur une plus grande échelle à une vitesse satisfaisante et sans aucun risque d'explosion. Le fait de ne pas dépasser 40°C, outre qu'il assure la sécurité de la réaction, permet d'améliorer le rendement. Au cours de la réaction, la benzoquinone formée précipite sous forme de beaux cristaux jaune d'or. On agite 4 h. à 35°. On refroidit, on filtre et on lave à l'alcool. La quinone est peu soluble dans les solvants organiques et la seule méthode de purification est le lavage à l'alcool.

R = 85 %

F°C = 250° (Litt. (6) : 255)

Analyse : $C_8H_8O_8$	Calc. %	C : 57,14	H : 4,76
	Tr.	58,3	5,0

C - Diméthoxy-2,6 hydroquinone

On introduit dans un erlenmeyer de 1 l. :

. 30 g. de diméthoxy-2,6 benzoquinone

. 60 g. de dithionite de sodium

. 300 cm^3 d'eau.

On porte à ébullition jusqu'à dissolution totale des produits minéraux et organiques. La couleur jaune d'or de la benzoquinone disparaît en 5 mn.

La réduction est alors terminée. On refroidit dans la glace pendant 30 mn. L'hydroquinone précipite en cristaux blancs. On filtre et on lave à l'eau glacée.

L'hydroquinone est relativement fragile. Il faut donc éviter de la recristalliser ou de la conserver à l'air libre. Les produits de dégradation étant fortement colorés (bleu ou rouge), un produit relativement pur peut paraître plus sale qu'il ne l'est en réalité.

Le produit brut que nous avons obtenu est d'une pureté suffisante pour les étapes ultérieures.

R = 70 %

F = 156° (le produit fond en se décomposant).

Analyse : $C_8H_{10}O_8$ Calc. % C : 56,47 H : 5,88
Tr. 56,4 6,0

Un séchage soigné du produit exige un séjour de plusieurs semaines sous vide à température ambiante.

Pour les étapes suivantes, nous nous sommes contentés d'un produit séché pendant 1 semaine.

D - Tétraméthoxy-1,2,3,5 benzène

On introduit dans un ballon de 250 cm^3 une solution de 12 g. de diméthoxy-2,6 hydroquinone dans 28 cm^3 d'alcool et 0,87 g. de dithionite de sodium. On verse rapidement et à froid 54 g. de sulfate de diméthyle. On introduit ensuite goutte à goutte 18 g. de soude dans 40 cm^3 d'eau. Pendant toute l'introduction de la soude, le ballon est refroidi dans la glace. Le contenu du ballon est d'abord vert émeraude puis vire au rouge foncé. Quand l'introduction de soude est terminée, on chauffe modérément. La solution se décolore. Quand la solution est devenue assez claire et ne se décolore plus, la réaction est terminée. On ajoute alors 100 cm^3 d'eau et on refroidit. On obtient un précipité cristallisé. On filtre et on récupère le précipité. Le filtrat est extrait à l'éther. La couche éthérée est lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium et évaporée sous vide. Les divers produits sont rassemblés et recristallisés dans l'éther de pétrole.

R = 70 %

F°C = 34 (Litt. (6) : 35-40)

Analyse : $C_{10}H_{13}O_4$ Calc. % C : 60,60 H : 7,07
Tr. 60,5 7,1

E - Tétraméthoxy-2,3,4,6 benzaldéhyde

On verse dans un ballon de 250 cm^3 15 g. de N méthylformanilide et 22 g. d'oxychlorure de phosphore. On introduit ensuite lentement à la spatule 20 g. de tétraméthoxy-1,2,3,5 benzène. On chauffe 4 h. à 40-50° au bain-marie. On verse le produit obtenu sur la glace. L'hydrolyse est

lente (1 h. à 2 h.). Au bout de quelques heures, l'aldéhyde cristallise directement dans l'eau de l'hydrolyse. Le produit brut ainsi obtenu filtré et séché est assez pur.

F°C = 87

R = 80 %

Analyse : $C_{11}H_{13}O_5$	Calc. %	C : 58,40	H : 6,19
	Tr.	58,3	6,2

F - Tétraméthoxy-2,3,4,6 phényl-1 éthanol

Dans un ballon de 500 cm^3, on place 250 cm^3 d'éther et la quantité d'iodure de méthylmagnésium correspondant à 2 g. de magnésium. Le tétraméthoxy-2,3,4,6 benzaldéhyde est peu soluble dans l'éther et on doit l'introduire à la spatule. Il faut veiller à ce que la suspension soit bien homogène. On chauffe une nuit à reflux. On hydrolyse sur une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium. La couche éthérée est lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium. Le produit n'a pas pu être recristallisé. Il se déshydrate au chauffage et si on essaie de le distiller, on obtient un bas polymère.

G - Tétraméthoxy-2,3,4,6 styrène

On place dans un ballon de 250 cm^3 :

. 100 cm^3 d'eau

. 10 g. d'acide oxalique

. 10 g. de tétraméthoxy-2,3,4,6 phényl-1 éthanol.

On chauffe 1 h. à reflux. On extrait à l'éther.

On évapore sous vide. On obtient un bas polymère.

VI - PREPARATION ET ANALYSE DU COMPLEXE

TRIMETHOXY-2,3,4 STYRENE - $TiCl_4$

A - Préparation

Dans un erlen de 50 cm^3, on introduit 0,5 g. de triméthoxy -2,3,4 styrène. On le dilue dans 15 cm^3 de chlorure de méthylène sec. On introduit 4 cm^3 d'une solution molaire de $TiCl_4$ dans CH_2Cl_2. Un précipité rouge apparaît. On agite pour homogénéiser la suspension et on laisse reposer 5 mn dans l'erlenmeyer bouché. On filtre alors sous vide sur fritté n° 3 et sous tente à azote sec. Le complexe décante et forme un gâteau gonflé de solvant. Le degré d'essorage du gâteau est très important pour la manipulation ultérieure du complexe. Il faut que le complexe soit suffisamment gorgé de solvant pour qu'on puisse le transférer à l'air libre dans un réacteur. Il forme alors une pâte épaisse et l'hydrolyse n'a lieu que sur une fine couche superficielle de cette pâte. Cette hydrolyse est alors négligeable. Il faut cependant que le gâteau soit suffisamment essoré pour que l'on puisse le manipuler aisément à la spatule.

B - Analyse

1°) Méthode par précipitation

On verse dans une solution chlorométhylénique de 0,5 g. de monomère une quantité connue d'une solution de $TiCl_4$ molaire. On filtre la suspension obtenue. On recherche s'il reste du monomère dans le filtrat. Pour cela, on ajoute quelques gouttes de la solution de $TiCl_4$. S'il y a du monomère, un précipité rouge apparaît. Sinon, on n'observe rien. Dans la pratique, on procède à un nombre restreint d'essais de façon à encadrer les valeurs entières des rapports molaires des deux composants du complexe.

2°) Détermination de la teneur en titane

Sur le composé préparé à partir de 0,5 g. de monomère, on verse 10 cm^3 d'acide nitrique pur fumant. On porte à ébullition dans un petit bécher jusqu'à dessication. On répète l'opération 5 à 6 fois de façon à détruire toutes les parties organiques. Il ne reste alors que de l'oxyde de titane TiO_2 que l'on pèse.

3°) Détermination de la teneur en chlore

Le complexe fraîchement préparé sur 0,5 g. de monomère est plongé dans une solution aqueuse de formiate de sodium. Après hydrolyse totalen, on fait bouillir pour éliminer les restes de solvants organiques. On filtre et on recueille la solution de chlorures que l'on dose par une méthode classique.

4°) Dosage par l'alcool éthylique

Le complexe fraîchement préparé est mis en suspension dans 20 cm^3 de chlorure de méthylène sec. On ajoute goutte à goutte une solution d'éthanol dans le chlorure de méthylène. Le précipité se dissout progressivement. On note la quantité d'éthanol nécessaire pour le dissoudre complètement. Sachant qu'une molécule de $TiCl_4$ complexe 2 molécules d'éthanol, on en déduit la teneur en $TiCl_4$.

VII - POLYMERISATIONS CATIONIQUES

A - Préparation des réactifs

1°) Monomères

Ils sont redistillés après passage sur noir de carbone et séchage sur sulfate de sodium sec. La pureté est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Ils sont conservés à l'obscurité et au congélateur.

2°) Solvants

Le chlorure de méthylène commercial est redistillé sur chlorure de calcium et recueilli sur tamis moléculaire (4 Å).

Le chlorure d'éthyle utilisé est le produit commercial pour usage médical. Comme il peut contenir du chlorure d'hydrogène, on le conserve sur sodium.

3°) Amorceurs

Le tétrachlorure de titane a été redistillé à la pression atmosphérique sous azote.

On le conserve à l'abri de la lumière.

Les autres amorceurs n'ont pas été redistillés.

4°) Coamorceurs

a) Chlorure d'hydrogène

Le chlorure d'hydrogène est préparé par action de l'acide sulfurique pur sur le chlorure de sodium. Le gaz est séché par barbottage dans l'acide sulfurique pur. Une solution de chlorure d'hydrogène dans le

chlorure d'éthyle est préparée par barbottage de ce gaz dans le solvant pendant 5 mn. La teneur en chlorure d'hydrogène est déterminée par extraction à l'eau et dosage par la soude en présence de phtaléine.

b) Acide trichloracétique

L'acide trichloracétique est d'un emploi délicat car il est extrèmement hygroscopique. Nous avons essayé d'en préparer une solution anhydre dans le chlorure de méthylène en conservant cette solution sur tamis moléculaire. Cependant, l'eau contenue dans l'acide est absorbée par le tamis, l'acide cristallise sur celui-ci et la concentration est modifiée. En conséquence, l'acide trichloracétique a été introduit pur, la quantité utilisée étant déterminée par pesée. On entraîne ainsi inévitablement avec l'acide une quantité indéterminée d'eau mais qui ne semble pas gêner la polymérisation.

c) Fluorure d'hydrogène

Une solution de fluorure d'hydrogène dans le chlorure d'éthyle est préparée simplement par introduction du fluorure d'hydrogène pur dans le solvant froid. La solution ainsi préparée se conserve plusieurs jours dans des flacons de polyéthylène sans les altérer.

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié la polymérisation cationique des diméthoxy-3,4, diméthoxy-2,5 et triméthoxy-2,3,4 styrène.

Pour les diméthoxy-3,4 et triméthoxy-2,3,4 styrène, nous avons pu faire une étude cinétique.

Pour le diméthoxy-3,4 styrène, nous avons observé un effet de coamorçage.

Nous avons isolé et analysé le complexe formé lors de la polymérisation du triméthoxy-2,3,4 styrène entre les groupes méthoxy et le tétrachlorure de titane amorceur.

Nous avons montré que le diméthoxy-3,4 styrène et le styrène ne se copolymérisaient pas. Un mélange de ces deux monomères amorcé par le tétrachlorure de titane donne un mélange de deux homopolymères.

Nous avons déterminé les rapports de réactivité du diméthoxy-2,5 styrène avec le styrène et trouvé un bon accord avec les résultats théoriques.

Nous avons fait une étude quantique des méthoxy-styrènes par la méthode L.C.A.O. dans l'approximation de Hückel.

En conclusion, ce travail a permis de poser un certain nombre de problèmes relatifs à la polymérisation cationique des monomères polyméthoxylés. Un certain nombre d'entre eux ont été étudiés assez complètement et en particulier dans le cas des anomalies de copolymérisation, on peut considérer le résultat proposé comme étant vrai avec une approximation de 1 %.

Cependant, il nous semble très important de continuer à approfondir l'étude de certains de ces problèmes.

Deux questions nous semblent fondamentales :

- Nous pensons avoir montré avec une bonne certitude que le complexe formé est un composé d'association entre l'acide de Lewis et des bas polymères du triméthoxy-2,3,4 styrène. Mais ceci doit être confirmé par d'autres méthodes.
- De plus, il serait intéressant de préciser par des méthodes d'analyse plus fines que celles dont nous disposons si les deux homopolymères formés lors des essais de copolymérisation du diméthoxy-3,4 styrène et du styrène contiennent ou non une fraction très faible du monomère associé.

B I B L I O G R A P H I E

(1). N.P. Zapevalova et M.M. Koton, *Zhur Obshchei Khim* 27, 2142.

(2). Tortai, Thèse Rouen 1970.

(3). S. Aquinas Flood et J.A. Nieuwland. *J.A.C.S.* 50 - 2566.

(4). C.G. Overberger. *J.A.C.S.* 74 - 4848.

(5). Nguyen Anh Hung - Thèse - Paris 1970.

(6). Baker. *J. Chem. Soc.*, 1941, p.665.

(7). Robert L. Frank. *J.A.C.S.* 68 - 1365.

P L A N

INTRODUCTION .... page 1

PREMIERE PARTIE : PREPARATION DES MONOMERES

I - Synthèse du diméthoxy-3,4 styrène .... page 2

II - Synthèse du diméthoxy-2,5 styrène .... page 4

III - Synthèse du triméthoxy-2,3,4 styrène .... page 6

IV - Essai de synthèse du diméthoxy-2,4 styrène .... page 11

V - Essai de synthèse du tétraméthoxy-2,3,4,6 styrène .... page 14

DEUXIEME PARTIE : POLYMERISATION DES MONOMERES

I - Polymérisation cationique du diméthoxy-3,4 styrène .... page 19

II - Polymérisation radicalaire du diméthoxy-3,4 styrène .... page 39

III - Polymérisation cationique du diméthoxy-2,5 styrène .... page 42

IV - Polymérisation cationique du triméthoxy-2,3,4 styrène .... page 49

V - Polymérisation de l'indène en présence de différents méthoxy-benzènes .... page 70

TROISIEME PARTIE : COPOLYMERISATION

I - Diméthoxy-3,4 styrène .... page 73

II - Diméthoxy-2,5 styrène .... page 76

QUATRIEME PARTIE : ETUDE QUANTIQUE .... page 84

CINQUIEME PARTIE : COMPARAISON DES DIFFERENTS METHOXY-STYRENES .... page 92

SIXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE .... page 96